VERSUCHE ÜBER DIE ENTSTEHUNG DES METHYLNITRATS DER KAKOTHELINBASE AUS BRUCIN, ÜBER SEINE FARBREAKTION UND SONSTIGEN UMSETZUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

VON

WALTER HINTZE
AUS LANGENSALZA I. THÜR.

TAG DER PROMOTION: 24. NOVEMBER 1919.

74

Referenten: Se. Exzellenz Prof. Dr. E. Fischer.
Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Gabriel.

GEDRUCKT IN DER
HOFBUCHDRUCKEREI VON HERM. BOHLS NFL., NEUSTRELITZ.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0057

Allgemeiner Teil.

Das Kakothelin ist zuerst von Gerhardt (1844) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin erhalten worden. Gerhardt bemerkte zugleich, daß bei der Reaktion ein Gas entweicht, das er für salpetrigsaures Aethyl hielt, das aber später (1848) von Strecker als Methylnitrit erkannt wurde, nachdem ihm dessen Synthese gelungen war. J. Tafel und N. Moufang[1]) sprachen zuerst die Vermutung aus, daß die Entstehung des Methylnitrits auf eine Beteiligung der Methoxylgruppen des Brucins an der Reaktion hindeute. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch spätere Untersuchungen bestätigt.

Die Formel des Kakothelins wurde zuerst richtig von Laurent[2]) zu $C_{21}H_{22}N_4O_{10}$ aufgestellt. J. Tafel und N. Moufang[3]) zeigten dann, daß das Kakothelin das Nitrat eines Mononitroderivates und nicht ein Dinitrokörper ist, wie vorher vielfach angenommen wurde.[4])

Die Gegenüberstellung der Formeln des Brucins und Kakothelins zeigt, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin mehrere Veränderungen eingetreten sein müssen.

$$\underset{\text{Brucin}}{C_{23}H_{26}O_4N_2} \longrightarrow \underset{\text{Kakothelin}}{C_{21}H_{21}O_7N_3}.\,HNO_3\,.$$

Diese bestehen, abgesehen von der Anlagerung von Salpetersäure an das tertiäre basische Stickstoffatom, zunächst in der Verseifung der Methoxylgruppen und der Aboxydation von zwei Wasserstoffatomen, weiter in dem Eintritt einer Nitrogruppe und eines Moleküls Wasser. Durch die Verseifung der Methoxyle und die Aboxydation von Wasserstoff entsteht ein rotes Chinon, das die Ursache der bekannten roten Brucin-Salpetersäurereaktion bildet. Die Isolierung des Chinons gelang H. Leuchs und R. Anderson[5]), indem sie durch Arbeiten in der Kälte die Reaktion so beeinflußten, daß zunächst nur die Verseifung der Methoxylgruppen und

[1]) Ann. 304, 30 (1899).
[2]) Compt. rendues 22, 633 und Ann. chim. phys. (3) 22, 463.
[3]) Ann. 304, 33 (1899).
[4]) Strecker, Ann. 91, 76; Claus und Röhre B. 14, 770 (1881).
[5]) H. Leuchs und R. Anderson B. 44, 2136 ff (1911).

die Aboxydation von 2 Atomen Wasserstoff stattfand. Aus der Lösung konnte dann durch Übersättigen mit Bicarbonat ein Chinon $C_{21}H_{20}O_4N_2$ isoliert werden und nach Reduktion der roten Reaktionsflüssigkeit mit Schwefeldioxyd auf gleiche Weise ein entsprechendes Hydrochinon $C_{21}H_{22}O_4N_2$, das Bisapomethylbrucin.

Ein Homologes des Kakothelins ist das Methylnitrat der Kakothelinbase, $C_{21}H_{21}O_7N_3.CH_3NO_3$. Es unterscheidet sich vom Kakothelin durch die Anwesenheit der Gruppe $:N<\begin{matrix}CH_3\\NO_3\end{matrix}$ statt $:N<\begin{matrix}H\\NO_3\end{matrix}$, ist also das Nitrat einer Ammoniumbase: $R^{III}:N<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$. Es wurde zuerst aus dem Methylbrucin[1]), später aus der Dimethylsulfatverbindung des Brucins durch Einwirkung von warmer Salpetersäure dargestellt[2]). Da seine Entstehung der des Kakothelins analog ist, war es wahrscheinlich, daß die Reaktion auch hier in denselben Phasen verläuft.

Um die Einwirkung der Salpetersäure abzuschwächen und so die Zwischenstufen nachzuweisen, wurde das Dimethylsulfat des Brucins bei O^0 mit 5.n-Salpetersäure behandelt und die rote Lösung sofort mit Schwefeldioxyd reduziert, da die Verbindungen des Chinons zu leicht löslich sind, um eine Abscheidung zu ermöglichen. Auf diese Weise gelangte man zu Salzen eines Hydrochinons $C_{21}H_{22}O_4N_2.CH_3X$, wo X einen beliebigen Säurerest bedeutet. Diese Salze unterscheiden sich vom Bisapomethylbrucin nur durch die an den basischen Stickstoff angelagerte Gruppe CH_3X, sie sind also, ebenso wie das Methylnitrat der Kakothelinbase, Salze einer Ammoniumbase. Von der Isolierung der Base mußte deshalb hier abgesehen werden, da die Ammoniumbasen im freien Zustande unbeständig sind.

Bei der Reduktion schied sich zunächst ein amorphes, farbloses Produkt ab, das zwar auch kristallinisch erhalten werden konnte, aber kein einheitliches Salz war, sondern ein Gemisch von Nitrat und Sulfat.

Das Nitrat-Sulfatgemisch konnte durch Lösen in konz. Salzsäure und Verwässern der Lösung in ein gut kristallisierendes salzsaures Salz übergeführt werden. Dieses war dem Jodmethylat des Bisapomethylbrucins

$$C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot CH_3J + H_2O$$

analog, das aus dem Bisapomethylbrucin mit Jodmethyl

---

[1]) H. Leuchs und R. Anderson B. 44, 3047, 3049 (1911).
[2]) H. Leuchs, B. 51, 1381 (1918).

dargestellt worden ist[1]), und wurde deshalb als Chlormethylat des Bisapomethylbrucins bezeichnet. Das Chlormethylat kristallisiert dimorph, Bei der Darstellung in der Kälte erhält man farblose vierseitige spitze Doppelpyramiden, die beim Umlösen aus heißem Wasser oder verdünnter Salzsäure in farblose sechsseitige Blättchen übergehen. Bei schneller Kühlung erhält man ein Gemisch der Kristallformen. Beim Stehen in der Mutterlauge gehen auch die Doppelpyramiden allmählich in die Blättchenform über, wobei Spuren von Oxydationsmitteln eine starke Beschleunigung bewirken, während die Gegenwart von schwefliger Säure den Übergang verzögert. Durch Lösen in wässriger schwefliger Säure und Kristallisation der mit Salzsäure versetzten Lösung in der Kälte konnten die Blättchen auch wieder vollständig in die Doppelpyramiden übergeführt werden. Die beiden Kristallformen unterscheiden sich im übrigen weder in ihrer Löslichkeit, noch in der optischen Drehung und analytischen Zusammensetzung. Sie haben beide die Formel:

$$C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot CH_3Cl + H_2O.$$

Nach dieser Formel läßt also die konz. Salzsäure bei der Umsetzung mit dem Nitrat-Sulfatgemisch das Molekül der Base sonst unverändert.

Dagegen tritt unter der Einwirkung von Schwefelsäure schon bei viel milderen Bedingungen ein Molekül Wasser in das Hydrochinon ein. Das wurde zuerst beobachtet, als man die heisse Lösung des Nitrat-Sulfatgemisches mit starker Schwefelsäure versetzte. Man erhielt ein in farblosen Prismen kristallisierendes kristallwasserfreies Hydrat des sauren Methylsulfats des Bisapomethylbrucins von der Formel:

$$C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot CH_3SO_4H \cdot H_2O.$$

Die Aufnahme eines Moleküls Wasser fand aber auch beim Ansäuern der eisgekühlten Lösung mit Schwefelsäure statt, wobei dreiseitige, farblose Täfelchen gewonnen wurden, die außer dem chemisch gebundenen Wasser $^1/_2$ Molekül Kristallwasser enthielten. Allerdings scheint hier das Wasser nicht so fest gebunden zu sein, wie bei dem kristallwasserfreien Sulfat, da es beim Trocknen im Vakuum über 100° zum Teil abgespalten wurde, während dies bei dem kristallwasserfreien Sulfat nicht beobachtet wurde (Vergl. exper. Teil). Beide Sulfate spalten unter der Einwirkung konz. Salzsäure das chemisch gebundene Molekül Wasser wieder ab, es entsteht das Chlormethylat des Bisapomethylbrucins und nicht, wie man erwarten müßte, ein Hydrat davon.

---

[1]) H. Leuchs und R. Anderson, B. 44, 3045 (1911).

Der Eintritt von Wasser in das Molekül wurde beim Bisapomethylbrucin selbst nicht beobachtet, sondern nur bei dessen Chinon. Die Aufnahme von Wasser beim Methylsulfat des Bisapomethylbrucins, also auch bei der Hydrochinonverbindung zeigt, daß sie nicht durch die Anwesenheit der Chinongruppe bedingt ist.

Zur Rückverwandlung in das Chinon wurde das Chlormethylat benutzt. Die Oxydation wurde wie beim Bisapomethylbrucin[1]) am besten durch Chromsäure in salzsaurer Lösung bewirkt, wobei man einen ganz analogen, in leuchtend roten Schildchen kristallisierenden Körper von der Zusammensetzung: $C_{21}H_{20}O_4N_2 \cdot CH_3Cl \cdot H_2CrO_4$ erhielt, ein Chinon, das, obwohl einbasisch, drei Aequivalente Säure bindet.

Die Formel des Methylnitrats der Kakothelinbase läßt sich nach seiner Entstehung, unter Berücksichtigung der geschilderten Zwischenstufen auflösen zu

$$C_{19}\ H_{19}\ O_2\ N \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right. . CO . CO . NO_2(H_2O) : N < \begin{matrix} CH_3 \\ NO_3 \end{matrix} \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}.$$

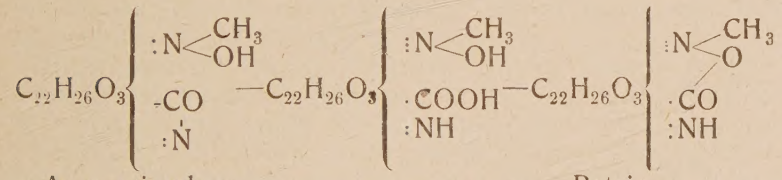
Es ist das Nitrat eines nitrierten und hydratisierten Chinons[2]). Es bliebe dann noch die Funktion der beiden übrigbleibenden Sauerstoffatome und des einen Stickstoffatoms aufzuklären. J. Tafel hat nachgewiesen[3]), daß Strychnin und Brucin Säureanilide sind, also die Gruppe .CO . N : enthalten. Die Reaktionen dieser Gruppe beim Kakothelin und seinen Derivaten werden weiter unten näher besprochen werden. Die Funktion des letzten Sauerstoffatoms konnte bisher nicht mit genügender Sicherheit bestimmt werden. Tafel[4]) nahm eine aetherartige Bindung dieses Sauerstoffatoms an. Die Entstehung einer Ketosäure, der Brucinonsäure[5]), bei der Oxydation des Brucins mit Permanganat macht das Vorhandensein einer sekundären Alkoholgruppe wahrscheinlich. Doch ist es bisher nicht gelungen, im Brucin selbst ein alkoholisches Hydroxyl nachzuweisen. Hingegen konnte in der Dihydrobrucinonsäure, einem zweiten Oxydationsprodukt des Brucins ein alkoholisches Hydroxyl durch Darstellung eines Essigsäureesters nachgewiesen werden[6]). Bei dem Methylnitrat der Kakothelinbase und ähnlichen hier besprochenen Verbindungen konnte die Funktion dieses vermutlich alkoholischen Sauerstoffatoms bisher nicht bestimmt werden, obwohl verschiedene Reaktionen

---

[1]) H. Leuchs und R. Anderson, B. 44, 2139 (1911).
[2]) H. Leuchs, B. 51, 1376 (1918).
[3]) Ann. 304, 29 (1899).
[4]) Ann. 301, 293 (1898).
[5]) H. Leuchs, B. 41 1713 (1908).
[6]) H. Leuchs, und G. Peirce, B. 45, 3412 (1912).

nur durch die Anwesenheit eines alkoholischen Hydroxyls in befriedigender Weise erklärt werden können.

Der Nachweis der . CO . N : Gruppe gelang J. Tafel einmal durch Ueberführung des Brucins in Brucinsäure[1]), wobei die . CO . N : Gruppe unter Wasseraufnahme in eine Carboxylgruppe neben einer Imidgruppe umgewandelt wird, außerdem durch die Darstellung des Brucinsäuremethylbetains oder Methylbrucins aus dem Jodmethylat der Brucinsäure und auch aus dem Jodmethylbrucin[2]) Das Methylbrucin wurde später aus dem Brucindimethylsulfat durch Zersetzung mit Alkali gewonnen[3]). Der Reaktionsverlauf dabei ist folgender: Durch Alkali wird der Säurerest gebunden und die freiwerdende Ammoniumbase lagert sich mit der Säureamidgruppe zum Betain um, vielleicht so, dass zunächst die Säureamidgruppe durch Wasseraufnahme gespalten wird und dann das entstandene Carboxyl wieder unter Wasseraustritt mit der Gruppe $:N\langle^{CH_3}_{OH}$ reagiert:



Ammoniumbase — Betain (Methylbrucin)

Das Methylbrucin ist der freien Ammoniumbase isomer.

Da das Methylnitrat und ähnliche Salze der Kakothelinbase ebenso wie das Jodmethylat und Dimethylsulfat des Brucins Salze von Ammoniumbasen sind, wurde der Versuch gemacht, hier auf dieselbe Weise zu einem Betaïn zu gelangen, um so die Säureamidgruppe nachzuweisen. Die Darstellung solcher Betaïne gelang durch Zersetzung des sauren Sulfats der Ammonniumbase: $C_{21}\,H_{31}\,O_7\,N_3\,.\,CH_3\,.\,SO_4\,H$, sowie des Oxims und Semicarbazons des Chlorids der Ammoniumbase. Eine weitere Verbindung, die ebenfalls als Betaïn anzusprechen ist, wurde aus den violetten Hydrochinon-Verbindungen der Ammoniumbase gewonnen und soll im Anschluß an diese besprochen werden.

Durch die Zersetzung des sauren Sulfats der Ammoniumbase mit Barytlösung erhielt man ein in orangefarbenen

---

[1]) Ann. 304, 38.
[2]) Ann. 304, 42.
[3]) H. Leuchs und R. Anderson, B. 44, 3047 (1911).

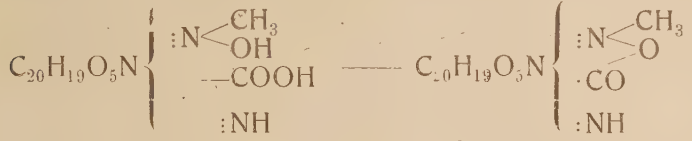
Nädelchen kristallisierendes Produkt von der Zusammensetzung: $C_{22}H_{23}O_7N_3$, das als Methylbetain der Kakothelinbase bezeichnet wurde. Seine Bildung erfolgte sehr schwer. Aus der wässrigen Lösung kristallisierte es auch bei starkem Einengen nicht. Seine Abscheidung war nur durch Fällung mit Alkohol oder Aceton möglich. Kristallinisch geworden, löste es sich nur schwer wieder in Wasser.

Durch Zersetzung des Oxims des Methylchlorids der Kakothelinbase $C_{22}H_{25}O_7N_4 \cdot Cl + 2\ H_2O$ [1]) mit Silberoxyd in wässriger Lösung erhielt man ein Betain, daß im Gegensatz zu dem obigen schon aus der wässrigen Lösung ausfiel. Es kristallisierte in hellgelben, glänzenden dünnen Prismen von der Zusammensetzung $C_{22}H_{24}O_7N_4 + 4\ H_2O$. Man kann dieses Produkt als Oxim des Methylbetains der Kakothelinbase auffassen, da mit Salzsäure das Ausgangsprodukt zurückgewonnen wurde. Allerdings könnte hier die Wasserabspaltung statt zwischen Carboxyl- und Hydroxyl des fünfwertigen Stickstoffs, vielleicht auch zwischen letzterem und der Oximgruppe, oder wenn man die Nitrosophenolform annimmt, dem Phenolhydroxyl stattfinden. Die Betainbildung ist aber wohl in gleicher Weise erfolgt, wie bei dem Methylbetain der Kakothelinbase, obwohl die Bildung des Betains aus dem Oxim viel leichter vor sich geht; denn letzteres ist auch bei dem Semicarbazon des Methylchlorids der Kakothelinbase $C_{23}H_{27}O_7N_6Cl + 1\ 1/2\ H_2O$ der Fall. Es wurde in gleicher Weise wie das Oxim mit Silberoxyd in wässriger Lösung zersetzt, wobei das Silberoxyd erst mit stark roter Farbe als Salz gelöst wurde, ehe es sich mit dem Chlor umsetzte. Die wässrige Lösung schied nach Zugabe von 4—5 Raumteilen Alkohol gelbe dünne Nadeln und kurze Prismen aus, die getrocknet, die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}O_7N_6$ hatten. Der Wassergehalt der mit Alkohol gefällten Kristalle entsprach keinem bestimmten Hydrat. Die von der getrockneten Substanz aufgenommene Wassermenge würde 3 Mol. Kristallwasser entsprechen.

Die Formeln der Betaine zeigen, daß hier nicht wie beim Methylbrucin Isomere der freien Ammoniumbasen vorliegen, sondern Verbindungen, die ein Molekül Wasser weniger enthalten. Die Betainbildung ist demnach lediglich durch Wasserabspaltung erfolgt. Es lag nun die Vermutung nahe, daß die Wasserabspaltung unter Beteiligung des bei der Kakothelinbildung angelagerten Wassers vor sich gegangen ist, und daß durch den Eintritt dieses Moleküls Wasser von vornherein die Aufspaltung der Säureamidgruppe, also die

[1]) H. Leuchs, B. 51. 1381 (1918).

Bildung einer Carboxyl- und Imidgruppe bewirkt wäre, sodaß die Betainbildung auf folgende Weise zu erklären wäre:



Ammoniumbase: Methylbetain: der Kakothelinbase

Die Annahme, daß das eintretende Mol. Wasser die Säureamidgruppe aufspaltet, trifft für das Oxim und Semicarbazon des Methylchlorids der Kakothelinbase sicher zu, denn in beiden läßt sich durch Veresterung eine Carboxylgruppe nachweisen. Dagegen gelang eine Veresterung des Methylchlorids der Kakothelinbase unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht. Erst als man die Verbindung mehrere Stunden mit methylalkoholischer Salzsäure im Einschlußrohr auf 80 –100° erhitzte, erhielt man ein Produkt, das zwei Drittel der berechneten Menge Methoxyl enthielt, sich aber nicht weiter reinigen ließ. Die Verseifung geht hier anscheinend sehr leicht vor sich. Die Ester des Oxims uud Semicarbazons sind beständiger. Der Methylester des Oxims vom Methylchlorid der Kakothelinbase. $C_{23}H_{27}O_7N_4 . Cl + 3H_2O$ kristallisierte bei langsamer Fällung der methylalkoholischen Lösung mit Aether in gelbem, zu Warzen vereinigten derben Nadeln. Die Anwesenheit einer Methoxylgruppe wurde durch eine Zeiselsche Bestimmung sichergestellt. Die Darstellung eines Aethylesters gelang erst durch längeres Erhitzen mit salzsäuregesättigtem Aethylalkohol am Rückflußkühler. Man erhielt ein gleichfalls gelbes, aber nicht sicher kristallinisches Produkt, das jedoch bei der Analyse auf den Aethylester passende Zahlen gab. Es enthielt anscheinend ein Molekül Kristallwasser mehr, als der Methylester. Seine Zusammensetzung war: $C_{24}H_{29}O_7N_4 . Cl + 4 H_2O$. Ebenso leicht wie das Oxim, ließ sich das Semicarbazon des Methylnitrats oder -chlorids der Kakothelinbase mit Methylalkohol und Salzsäure verestern. Der Ester kristallisierte aus Methylalkohol in kurzen, gelben zugespitzten Prismen von der Zusammensetzung: $C_{23}H_{26}O_6N_6 (OCH_3) . Cl + 2\frac{1}{2} H_2O$.

Die Formeln des Oxims und Semicarbacons wären demnach in folgender Weise aufzulösen:

Oxim des Methylchlorids

$C_{18}H_{19}O\{\cdot CO\cdot C\cdot(N\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2)\cdot\cdot NO_2\cdot COOH : NH : N<^{CH_3}_{NO_3}\}$.

Semicarbazon des Methylnitrats der Kakothelinbase.

Für das Vorhandensein der Carboxylgruppe ist außer der Veresterung die Löslichkeit von Silberoxyd, die bei der Darstellung der Betaïne beobachtet wurde, wenn Silberoxyd im Ueberschuß angewandt wurde, beweisend. Die Löslichkeit, hier von überschüssigem Baryt, zeigte aber auch das Methylbetaïn der Kakothelinbase. Mann kann deshalb wohl auch in den Salzen der Kakothelinbase die Gruppen ·COOH (u. NH) annehmen, obwohl die Veresterung hier bisher kein befriedigendes Resultat erbracht hat.

Die Chinongruppe im Methylnitrat der Kakothelinbase ist durch ihre Reduktion mit Zinn und Salzsäure zum Hydrochinon nachgewiesen worden, wobei zugleich die Nitrogruppe durch ihren Uebergang in die Aminogruppe charakterisiert wurde[1]). Die Chinongruppe wird außerdem durch die Bildung eines Monoxims gekennzeichnet[2]). Durch Umsetzung mit Semicarbazidchlorhydrat entstand das schon erwähnte Monosemicarbazon des Methylnitrats der Kakothelinbase: $C_{23}H_{27}O_7N_6\cdot NO_3+3H_2O$, das in schwefelgelben, meisselförmigen Kristallen oder dreiseitigen Täfelchen kristallisierte.

Hier wie bei dem Monoxim trat die Chinongruppe auch bei einem Ueberschuß von Semicarbazidchlorhydrat nur mit einem Molekül in Reaktion. Ein ähnliches Verhalten stellte Kehrmann bei substituierten Benzochinonen fest, zuerst bei Halogenverbindungen[3]), später auch bei anderen Derivaten. Er sagt darüber[4]): „Nur solcher Chinonsauerstoff wird (in substituierten Benzochinonen) durch: — NOH ersetzt, welcher entweder beiderseits oder wenigstens auf einer Seite ein Wasserstoffatom zu Nachbarn hat, sind dagegen beide Orthostellen durch Alkyle oder Halogenatome, oder endlich durch beide besetzt, so tritt eine Oximierung, wenigstens unter denselben Versuchsbedingungen, welche eine solche in andern Fällen zur Folge haben, niemals ein."

In gleicher Weise, wie Alkyl oder Halogen, dürfte hier die Nitrogruppe wirken. Ein Chinonsauerstoffatom wäre dann beiderseitig substituiert, einmal durch einen zweiten Kern, zweitens durch die Nitrogruppe:

---

[1]) H. Leuchs, B. 51, 1377 (1918).
[2]) H. Leuchs, B, 51, 1377, 1381 (1918).
[3]) B. 21, 3315 (1888).
[4]) Ann. 303, 4 (1898).

wodurch der Ersatz dieses Sauerstoffatoms durch ein Oxim- oder Semicarbazonrest unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen verhindert würde.

Das Monoxim des Methylchlorids der Kakothelinbase[1]) zeigt in seinen Umsetzungen völlige Uebereinstimmung mit anderen Chinonmonoximen.

Bei der Behandlung mit warmer n-Salpetersäure geht das Oxim: $C_{22}H_{24}O_6N_3(NOH) \cdot Cl + 2H_2O$ in eine in derben orangeroten Prismen kristallisierende Substanz über, die statt des Chlors die NO_3-Gruppe und außerdem ein Sauerstoffatom mehr enthält, als das Oxim. Seine Formel ist: $C_{22}H_{25}O_8N_4 \cdot NO_3$. Seine Eigenschaften zeigen das Vorliegen eines Nitrophenols. Die Chinonoximgruppe $\cdot CO \cdot C(NOH) \cdot$ reagiert hier also als Nitrosophenol $\cdot C(OH)::C(NO) \cdot$, woraus durch Oxydation $\cdot C(OH)::C.NO_2 \cdot$ entsteht. Da die Verbindung schon eine Nitrogruppe enthält, wird sie im folgenden abgekürzt als Dinitro-phenol bezeichnet werden, die eben erwähnte Verbindung also als Methylnitrat des Dinitro-phenols. Durch Umsetzung mit konz. Salzsäure ließ sich daraus auch ein Methylchlorid des Dinitro-phenols gewinnen, das aus heißer verdünnter Salzsäure in dünnen orangefarbenen Prismen von der Zusammensetzung $C_{22}H_{25}O_8N_4 \cdot Cl + H_2O$ kristallisierte, eine weitere Bestätigung der Veränderung der Oximgruppe, da andernfalls wieder das Ausgangsprodukt, das Oxim des Methylchlorids der Kakothelinbase hätte entstehen müssen. Die Phenoleigenschaft dieser Verbindungen zeigte sich in ihrer Alkalilöslichkeit, wobei aus konz. Laugen gelbe Nädelchen ausfielen, die aschehaltig waren, also wohl Salze des Phenols darstellten. Die beiden Nitrogruppen konnten durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure nachgewiesen werden, wobei salzsaure Salze eines Diamino-phenols $C_{22}H_{29}O_4N_3 \cdot Cl$ gewonnen wurden, die unter bestimmten Bedingungen auch aus dem Oxim des Methylchlorids der Kakothelinbase durch Reduktion entstanden. (Vergl. experim. Teil).

Die Darstellung der Salze des Diamino-phenols bereitete zunächst Schwierigkeiten, einmal, weil es nicht möglich war,

[1]) B. 51. 1381 (1918).

ein kristallinisches Zinndoppelsalz zu gewinnen, dann auch infolge der Leichtlöslichkeit der Verbindungen und der Bildung verschiedener salzsaurer Salze. Es gelang schließlich durch Umlösen aus Salzsäure und Alkohol ein zweifach salzsaures Salz des Methylchlorids des Diamino-phenols in farblosen rechteckigen Täfelchen von der Zusammensetzung: $C_{22}H_{29}O_4N_4 \cdot Cl \cdot 2HCl + 3H_2O$ zu gewinnen, während aus Wasser und Alkohol ein einfaches Hydrochlorid in langen farblosen Prismen von der Formel: $C_{22}H_{29}O_4N_4 \cdot Cl \cdot HCl + 2H_2O$ kristallisierte. Beide Salze zeigen große Uebereinstimmung mit denen des gewöhnlichen Diamino-phenols. Sie sind, wie diese, starke Reduktionsmittel, aus ammoniakalischer Silberlösung wird durch sie das Silber als Metall gefällt — und infolgedessen sehr empfindlich gegen oxydierende Agenzien. Ihre wässrige Lösung färbt sich dunkelblau bis violett, weniger stark die salzsaure Lösung. Die Kristalle, besonders die des einfachen Hydrochlorids haben deshalb auch meist einen schwachen schwärzlich violetten Anflug. Im trocknen Zustand sind sie aber an der Luft beständig.

Das Methylnitrat des Dinitro-phenols zeigt in seiner Zusammensetzung Aehnlichkeit mit dem Kakostrychnin $C_{21}H_{22}O_7N_4 \cdot HNO_3$, das zuerst von Clauß und Glassner bei Einwirkung von Salpetersäure auf Strychnin erhalten wurde[1]) und das J. Tafel als Nitrat eines Dinitrostrychninhydrates bestimmte[2]). Ein Vergleich der Formeln in folgender Schreibweise:

$$C_{21}H_{22}O_3N\left\{(NO_2)_2 : N<\begin{matrix}H\\NO_3\end{matrix}\right\} \text{ und}$$

Kakostrychnin

$$C_{21}H_{21}O_3N\left\{(NO_2)_2 \cdot (OH) : N<\begin{matrix}CH_3\\NO_3\end{matrix}\right\}.$$

Methylnitrat des Dinitro-phenols

zeigt, daß das Dinitro-phenol sich im wesentlichen nur durch die Anwesenheit des Phenolhydroxyls anstelle eines Wasserstoffatoms im Kakostrychnin unterscheidet. Die Gruppierung am basischen Stickstoff würde für beide Verbindungen die gleiche werden, wenn man bei der Darstellung des Dinitrophenols statt vom Methylnitrat der Kakothelinbase vom Kakothelin selbst ausginge. Durch Entfernung des Phenolhydroxyls würde man dann zu einem Körper von der Formel des Kakostrychnins kommen. Da die zwei Nitrogruppen des Kakostrychnins zueinander in meta-Stellung eintreten

[1]) B. 14, 774 (1881).
[2]) Ann. 301, 298 und 334 (1898).

werden und auch bei dem Oxydationsprodukt des Oxims m.-Stellung anzunehmen ist, könnten beide Stoffe identisch sein. Durch Vergleichung ihrer Eigenschaften — Kristallformen, optische Drehung — ließe sich dies leicht feststellen.

Obwohl die Reduktion zum Aminohydrochinon, sowie die Bildung eines Oxims und Semicarbazons das Vorliegen einer Chinongruppe in der Kakothelinbase und ihren Salzen unzweifelhaft macht, so zeigte doch ihr Verhalten gegen schweflige Säure bisher eine völlige Abweichung gegen andere Chinone. Sie gehen bei der Behandlung mit schwefliger Säure nicht in heller gefärbte Hydrochinone über, sondern in tiefviolette Verbindungen. Diese violette Farbreaktion ist schon seit langer Zeit bekannt. Sie wurde zur Kontrolle der roten Brucin-Salpetersäurereaktion benutzt, indem man nach dem Verschwinden der roten Farbe mit Zinnchlorür versetzte, wodurch bei Gegenwart von Salpetersäure in der Lösung Violettfärbung auftritt, während diese ausbleibt, wenn die rote Färbung durch andere oxydierende Säuren verursacht wurde. R. Röhre [1]) erhielt bei einem solchen Versuch violette Kristalle, die er dann auch bei der Einwirkung schwefliger Säure gewinnen konnte. Näher untersucht wurde die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Salze der Kakothelinbase von H. Leuchs und F. Leuchs. Sie fanden [2]) daß die gelben Salze der Kakothelinbase durch die Wirkung des Schwefeldioxyds in anscheinend isomere dunkelgrüne, diese weiter in violette Verbindungen verwandelt werden. Eine quantitative Veränderung des Moleküls wurde nicht sicher beobachtet, die schweflige Säure scheint hier also lediglich katalytische Wirkung zu haben.

Das Methylnitrat der Kakothelinbase gibt die violette Farbreaktion mit schwefliger Säure ebenfalls. Durch Behandlung der neutralen wässrigen Lösung des Methylnitrats mit Natriumbisulfit entstand in der Kälte zunächst ein farbloses Monomethylsulfit der Kakothelinbase:

$$C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot CH_3 \cdot SO_3H \text{ [3])},$$

dessen wässrige Lösung sich beim Erwärmen violett färbte und dunkelviolette Prismen ausschied, die dieselbe Zusammensetzung hatten, wie das farblose Methylsulfit. Das farblose Monomethylsulfit der Kakothelinbase muß als ein einfaches Salz betrachtet werden, denn beim Ansäuern mit Schwefelsäure entwickelte es Schwefeldioxyd. Aus der violetten Ver-

[1]) B. 11, 741 (1878).
[2]) B. 43, 1047 (1910).
[3]) H. Leuchs, B. 51, 1377. (1918).

bindung kann jedoch die schweflige Säure auch durch konz. Schwefelsäure nicht entfernt werden, sie muß also außer am basischen Stickstoff noch an einer anderen Stelle des Moleküls komplex gebunden sein. Es ist aber auch noch eine andere Veränderung des Moleküls eingetreten, da durch verdünnte Salpetersäure eine Aboxydation von zwei Atomen Wasserstoff bewirkt wird, was bei dem, abgesehen vom Säurerest, isomeren Methylnitrat der Kakothelinbase auch bei Einwirkung stärkerer Salpetersäure nicht der Fall ist. Es entstand hier ein rotgelbes Methylsulfit: $C_{22}H_{22}O_7N_3 \cdot SO_3H$, das durch schweflige Säure wieder in das violette Sulfit zurückverwandelt wird, Beide Körper stehen also im Verhältnis von Chinon und Hydrochinon zueinander[1]). Als warscheinlichster Grund für die Entstehung der Hydrochinongruppe im violetten Methylsulfit aus dem isomeren Methylnitrat der Kakothelinbase wurde, da eine Wasserstoffaufnahme nicht stattgefunden hat, eine intramolekulare Umlagerung der Chinongruppe des Methylnitrats mit der sekundären Alkoholgruppe angenommen:

$$:CO \cdot CO \cdot + CH(OH) = \cdot C(OH) : C(OH) \cdot + \cdot CO,$$

wodurch zugleich die komplexe Bindung der schwefligen Säure erklärt würde, da sie sich nach Art der Bisulfitverbindungen mit der entstandenen Ketogruppe in folgender Weise vereinigen könnte[2]):

$$:N<\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\end{matrix} + :CO = :N<\begin{matrix}CH_3\\SO_2\end{matrix}\!\!-\!\!-\!\!\begin{matrix}(OH)\\O\end{matrix}>C:$$

Für das Auftreten der violetten Färbung ist also zunächst die Hydrochinongruppe erforderlich und dann vor allem die Nitrogruppe. Denn durch die Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe erhält man farblose Aminohydrochinonverbindungen, so das schon erwähnte Methylchlorid eines Aminohydrochinons aus dem Methylnitrat der Kakothelinbase und aus dem violetten Monomethylsulfit ein ebenfalls farbloses Aminohydrochinon-methylsulfit und Anhydrit: $C_{22}H_{25}O_5N_3 : SO_2$[3]) davon.

Zu einem, nach den bisherigen Erfahrungen, bei den Salzen der Kakothelinbase, überraschenden Ergebnis führte die Behandlung des Methylnitrats der Kakothelinbase mit Schwefeldioxyd in salpetersaurer Lösung. Die Lösung färbte sich ebenfalls violett und aus der violetten Lösung kristallisierten dunkelviolette, glänzende Stäbchen, die aber nicht das

---

[1]) H. Leuchs, B. 51, 1378 (1918).
[2]) H. Leuchs, B. 51. 1380 (1918).
[3]) H. Leuchs, B. 51, 1379 (1918).

Methylsulfit, sondern ein Nitrat darstellten, das zwei Atome Wasserstoff mehr enthielt, als das orangefarbene Methylnitrat der Kakothelinbase. Es kristallisierte aus der heißen Lösung wasserfrei in der Zusammensetzung $C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot NO_3$, aus der kalten Lösung mit einem Molekül Wasser. Daß hier unter der Wirkung der schwefligen Säure zwei Wasserstoffatome aufgenommen sind, beweist auch die Oxydation des violetten Nitrats. Bei der Oxydation mit 5n.-Salpetersäure wurde das Ausgangsprodukt, das orangefarbene Methylnitrat der Kakothelinbase $C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot NO_3 + 2\,H_2O$ zurückgewonnen, und nicht, wie bei der Oxydation des violetten Methylsulfits, ein wasserstoffärmeres Produkt. Die Identität des Rückoxydationsprodukts mit dem Methylnitrat wurde außer durch die Analyse auch durch die Übereinstimmung der optischen Drehung bewiesen. Zur weiteren Untersuchung wurde nun aus dem orangefarbenen Methylnitrat der Kakothelinbase durch Umsetzung mit konz. Salzsäure ein in gelben dreiseitigen Täfelchen kristallisierendes Methylchlorid der Kakothelinbase von der Zusammensetzung: $C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot Cl + 3\,H_2O$ dargestellt, außerdem ein in gelben vierseitigen Tafeln kristallisierendes Mono-methylsulfat der Kakothelinbase:

$$C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot SO_4H + H_2O,$$

das am besten durch Umsetzung des violetten Methylnitrats mit 50prozentiger Schwefelsäure entstand (Vergl. exper. Teil). Diese wurden in gleicher Weise, wie das Methylnitrat, in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung mit Schwefeldioxyd behandelt. Das gelbe Methylchlorid wurde dabei in ein in Nadeln kristallisierendes violettes Salz:

$$C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot Cl + 3\,H_2O$$

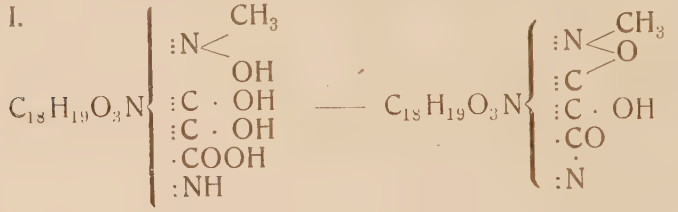
umgewandelt, das gelbe Methylsulfat in dunkelviolette glänzende Prismen von der Zusammensetzung:

$$C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot SO_4H + H_2O.$$

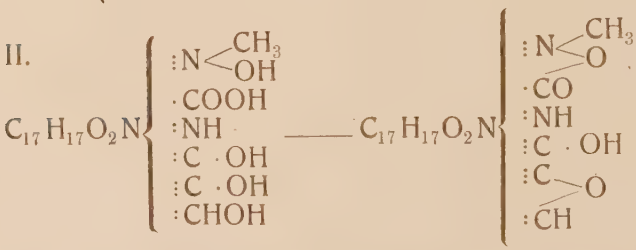
Auch hier ist also durch den Einfluß der schwefligen Säure in mineralsaurer Lösung Wasserstoff aufgenommen und durch Oxydation wurde in beiden Fällen das Ausgangsprodukt zurückgebildet, wie die Analyse und der Vergleich der optischen Drehung bewies. Die Oxydation des violetten Methylchlorids und Sulfats wurde durch die entsprechenden Ferrisalze bewirkt, die ja typische Oxydationsmittel für Hydrochinone sind. Die gelben und violetten Verbindungen stehen demnach zweifellos im Verhältnis von Chinon und Hydrochinon zueinander. Versuche, die Hydroxylgruppen in den violetten Hydrochinonverbindungen nachzuweisen, blieben bisher unvollständig. Durch Behandlung des violetten Metylnitrats oder -chlorids mit

Benzoylchlorid in soda-alkalischer Lösung erhielt man einen gelben chlorhaltigen Körper, der die Reaktion mit schwefliger Säure nicht mehr gab. Die Hydrochinongruppe muß demnach verändert sein. Der Körper konnte jedoch nicht kristallinisch erhalten und deshalb auch nicht analysiert werden. Während hier jedoch noch ein Salz der Ammoniumbase bestehen bleibt, führte die Behandlung des violetten Methylchlorids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu einem anscheinend betainartigen Produkt, das in rotgelben flachen Nadeln kristallisierte, und dem nach den Analysen die Formel: $C_{22}H_{23}O_6N_3 + 2\,H_2O$ zuerkannt werden muß. Die Verbindung unterscheidet sich von der hypothetischen Ammoniumbase der violetten Verbindungen: $C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot OH$ durch einen Mindergehalt von zwei Molekülen Masser. Es wurde schon erwähnt, daß auch diese Verbindung als ein Betain anzusehen ist. Für die Abspaltung der beiden Moleküle Wasser bestehen zwei Möglichkeiten:

I.



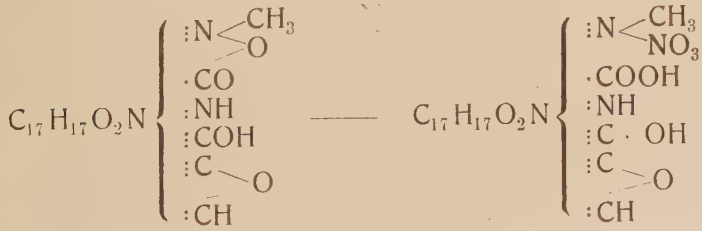
II.



Nach Formel I wäre ein Phenolbetain entstanden und außerdem das bei der Kakothelinbildung angelagerte Wasser unter der Rückbildung der Säureamidgruppe wieder abgespalten. Die Löslichkeit der Verbindung in Alkali wäre, wie auch in Formel II, auf die Phenolgruppe zurückzuführen. Daß diese nicht acetyliert worden ist, hat seinen Grund wohl darin, daß sie sterisch stark behindert ist, da man für die eine der beiden Hydroxylgruppen des Hydrochinons eine beiderseitige Substituierung annehmen muß, was aus dem über die Oximbildung gesagten hervorgeht. In Widerspruch zu Formel I steht das Verhalten der Salze, die aus dem Betain gewonnen werden konnten. Mit Salzsäure enstand ein in

rotgelben sechsseitigen, länglichen Tafeln kristallisierendes Chlorid: $C_{22}H_{24}O_6N_3 \cdot Cl + 3\,H_2O$, mit Salpetersäure ein wasserfreies Nitrat: $C_{22}H_{24}O_6N_3 \cdot NO_3$, das in regelmäßig sechsseitigen, gelben Täfelchen kristallisierte. Sie unterscheiden sich von den entsprechenden violetten Salzen der Kakothelinbase durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser. Wäre ihre Bildung nach Formel I erfolgt, so müßten sie erstens die Hydrochinongruppe wieder enthalten und zweitens müßte beim Kochen mit verdünnter Säure das zweite abgespaltene Molekül Wasser wieder angelagert werden, denn dies tritt so bei der Bildung des Kakothelins ein. Es war jedoch weder eine Oxydation der Verbindung möglich, noch ließ sich die Anlagerung von Wasser ermöglichen. Beim längeren Erhitzen mit konz. Salzsäure erhielt man zwar eine Violettfärbung, doch kristallisierten wieder die rotgelben Kristalle des oben angeführten Chlorids aus.

Diese Beständigkeit wird erklärlich, wenn man die Bildung des Betains nach Formel II annimmt. Das Betain ist dann, wie die übrigen Betaine, durch Wasserabspaltung zwischen der Carboxylgruppe und dem Hydroxyl der Ammoniumbase erfolgt. Die Abspaltung des zweiten Moleküls Wasser ist am wahrscheinlichsten zwischen einer Phenolhydroxylgruppe und der sekundären Alkoholgruppe, so daß man ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom erhält. Bei dieser Gruppierung wird eine Aufspaltung durch Wasseranlagerung naturgemäß schwerer erfolgen, als bei der nach I angenommenen Säureamidgruppe. Ebenso wird durch Formel II die Beständigkeit der Salze gegen Oxydation erklärt, denn die Salzbildung erfolgt hier in folgender Weise:



Betain — Nitrat

Eine Rückbildung der Hydrochinongruppe findet so nicht statt und die übrigen Gruppen lassen eine Oxydation nicht erwarten.

Nach dem Ergebnis bei den hier untersuchten violetten Verbindungen sind vielleicht auch die früher als isomer den gelben Kakothelinsalzen angesehenen grünen und violetten

Salze[1]) in ihrem Wasserstoffgehalt verschiedene Verbindungen chinhydron- und hydrochinonartiger Natur, und es würde sich nur bei dem violetten Monomethylsulfit bei gleichzeitigem Eintritt der schwefligen Säure um eine Reduktion unter Isomerisierung handeln.

Eine völlig befriedigende Erklärung für die so außergewöhnliche Färbung der Hydrochinonverbindungen steht noch aus. Wesentlich für ihren Auftritt ist außer der Hydrochinongruppe sicher die Nitrogruppe. Denn die violette Farbe tritt nicht auf, wenn, wie bei dem Oxim und Semicarbazon, die Chinongruppe verändert ist, und auch dann nicht, wenn die Nitrogruppe, wie bei dem Eingangs erwähnten roten Chinon, fehlt, oder, wie bei dem farblosen Aminohydrochinonverbindungen, durch Reduktion umgewandelt ist.

Ob die Nitrogruppe lediglich als farbverstärkende Gruppe wirkt, oder ob noch andere konstitutionelle Veränderungen im Molekül eintreten, ließ sich bisher nicht entscheiden. Zu der ersteren Annahme würde das Verhalten der aus den Brucinabbauprodukten Brucinolon und Isobrucinolon[2]) erhaltenen Nitrochinone in einem gewissen Widerspruch stehen. Denn diese gehen bei der Behandlung mit schwefliger Säure unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in heller gefärbte Nitrohydrochinone über. Eine farbverstärkende Wirkung übt also hier die Nitrogruppe nicht aus.

[1]) H. Leuchs und F. Leuchs, B. 43, 1047 (1910).
[2]) H. Leuchs, B. 45, 210; 45, 3418 (1912).

Experimenteller Teil.

Einwirkung von schwefliger Säure auf die rote salpetersaure Lösung des Brucin-dimethylsulfats.

3 g Brucin-dimethylsulfat wurden in 15 ccm Wasser gelöst und die eisgekühlte Lösung mit 8 ccm eiskalter 14,5.n-Salpetersäure versetzt; man digerierte kurze Zeit bei 0^0, bis die anfangs bräunlichrote Lösung klar rot wurde, und leitete dann sofort Schwefeldioxyd unter Eiskühlung ein. Die tiefrote Lösung wurde langsam entfärbt und es schied sich ein amorpher weißer Niederschlag aus, der schlecht filtrierbar war. Er wurde deshalb durch vorsichtiges Erwärmen wieder zur Lösung gebracht. Zu starkes Wärmen führte regelmäßig zu Violettfärbung der Lösung. Beim langsamen Abkühlen schieden sich aus der Lösung farblose dreiseitige oder trapezoide Blättchen ab, zuweilen auch wieder ein amorphes Produkt, daß sich jetzt aber gut filtrieren ließ. Die Menge betrug nach dem Absaugen und Auswaschen mit Aceton 2—2,5 g. Die Kristalle waren in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Sie lösten sich in etwa 35 Teilen kochenden Wassers, kristallisierten jedoch beim Abkühlen nicht wieder aus. Beim längeren Stehen der salpetersauren Mutterlauge findet auch bei gewöhnlicher Temperatur schon eine Nitrierung statt. Die Lösung färbt sich schwach violett und die Kristalle haben dann einen violetten Anflug. Die Kristalle enthielten Schwefelsäure und Salpetersäure.

Beim Trocknen im Vakuum über P_2O_5, erst bei 100^0 und dann bei 140^0 verloren sie sehr langsam 4,13 % Wasser. Beim Stehen an der Luft wurden 4,21 % wieder aufgenommen. Auf die getrocknete Substanz berechnet enthielten sie:
C : 57,74 %; H : 5,72 %; N : 7,43 %; S : 2,46 %
$C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot CH_3 \cdot NO_3$ ber.: C:59,57; H:5,69; N:9,48
$C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot CH_3 \cdot SO_4H$ ber.: C:55,20; H:5,61; N:5,86; S:6,70
Es liegt demnach wohl ein Gemisch von Nitrat und saurem Sulfat vor. Eine Zeisel'sche Methoxylbestimmung fiel vollkommen negativ aus. Bei der ersten Darstellung kristallisierten aus der durch Schwefeldioxyd entfärbten Lösung farblose glänzende Prismen mit schiefen oder dachförmigen

Enden, die sehr leicht löslich waren. Nach dem qualitativen Verhalten und ihrem Stickstoffgehalt lag das Nitrat vor. Mit starker Schwefelsäure trat sofort Rotfärbung ein, durch Oxydation durch die freiwerdende Salpetersäure. Schwefelsäure war nicht nachzuweisen. Die Na-Schmelze gab mit Bleiacetat und Essigsäure nur Braunfärbung aber keine Fällung. Der Schwefelgehalt rührte wohl von etwas zurückgehaltener schwefliger Säure her. Im Vakuum über P_2O_5 verlor die Substanz bei 100° 4,10% Wasser, an der Luft wurden 3,86% wieder aufgenommen.

$C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot CH_3 \cdot NO_3 + H_2O$ (461,2) ber: 1 H_2O : 3,90%

gef: H_2O : 4,10%; 3,86%

0,1169 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 9,7 ccm Stickstoff bei 17° und 752 mm über 33prozentiger Kalilauge.

$C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot CH_3 \cdot NO_3$ (443,2) ber: N : 9,48%; gef: N : 9,52%

Diese Kristalle konnten jedoch bei keiner der späteren Darstellungen wiedergewonnen werden.

Chlormethylat des Bisapomethylbrucins.

Die Kristalle des Nitrat-Sulfatgemisches lösten sich leicht in 12.n-Salzsäure. Beim Verdünnen mit 4 Teilen Wasser wurde die farblose Lösung rotbraun, und es kristallisierten farblose, vierseitige, spitze Doppelpyramiden aus. Sie wurden nach dem Absaugen mit verdünnter kalter Salzsäure und Aceton gewaschen. Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° im Vakuum über P_2O_5 = 4,56% Wasser.

$C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot CH_3 \cdot Cl + H_2O$ (434,7) ber: 1 H_2O = 4,14%

0,1060 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2458 g CO_2 und 0,0603 g H_2O

0,1301 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,0455 g Ag Cl

$C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot CH_3 \cdot Cl$ (416,7) ber: C : 63,35; H : 6,05; Cl : 8,51;

gef: C : 63,24; H : 6,36; Cl : 8,65.

Die Doppelpyramiden lösten sich in etwa 8 Teilen kochenden Wassers. Beim langsamen Abkühlen und Ansäuern fielen glänzende, sechsseitige farblose Blättchen aus. Bei sofortiger starker Kühlung erhielt man ein Gemisch der beiden Kristallformen. Beim Stehen in der Mutterlauge gingen dann die Pyramiden allmählich in die sechsseitigen Blättchen über. Oxydationsmittel, z. B. Spuren von Salpetersäure oder etwas Hydroxylaminchlorhydrat, beschleunigten den Übergang in die Blättchenform; die Gegenwart von freier schwefliger Säure wirkte stark verzögernd. Durch Lösen in wässriger schwefliger Säure, Ansäuern mit Salzsäure und sofortige Kühlung bis zum Beginn der Kristallisation konnten die

Doppelpyramiden wieder ganz rein aus den Blättchen gewonnen werden. Diese hatten dieselbe Zusammensetzung wie die Doppelpyramiden, auch die Löslichkeit war die gleiche.
0,1871 g lufttrockne Substanz verloren bei 100° und 16 mm über P_2O_5 0,0086 g H_2O.
$C_{22}H_{25}O_4N_2 . Cl + H_2O$ (434,7) ber: $H_2O = 4,14\,\%$; gef: 4,60 %
0,1118 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2594 g CO_2 und 0,0626 g H_2O
$C_{22}H_{25}O_4N_2 . Cl$ (416,7) ber: C : 63,35; H : 6,05;
gef: C : 63,13; H : 6,27.
Auch die optische Drehung der beiden Kristallformen stimmte überein.
Doppelpyramiden: für eine 2,14 % Lösung, berechnet auf das wasserfreie Salz, war $\alpha = + 0,14^0$ im 10 cm-Rohr

$$[\alpha]_D^{17} = + \frac{6,54^0}{d}$$

Sechsseitige Blättchen: für eine 2,17 % Lösung, berechnet auf das wasserfreie Salz, war $\alpha = + 0,14^0$ im 10 cm-Rohr

$$[\alpha]_D^{16} = + \frac{6,44^0}{d}$$

Saures Methylsulfat des Bisapomethylbrucinhydrats.

0,8 g des Nitrat-Sulfatgemisches wurden in 20 ccm kochenden Wassers gelöst. Nach dem Abkühlen der filtrierten Lösung auf 0° wurde mit 1 ccm. konz. Schwefelsäure angesäuert. Es fielen 0,75 g gut ausgebildete farblose dreiseitige Täfelchen aus. 0,1844 g lufttrockne Substanz verloren bei 100° und 20 mm über P_2O_5 : 0,0042 g, dann zweimal noch 0,2 mg. Bei 140° und 16 mm trat ein weiterer Verlust von 0,0010 g ein und darauf immer wieder 0,2—0,3 mg. Die bei 100° getrocknete Substanz entsprach der Zusammensetzung: (Verlust 2,50 % Wasser):
$C_{21}H_{22}O_4N_2 . CH_3 . SO_4H . H_2O$ (496,3).
0,1153 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2251 g CO_2 und 0,0600 g H_2O
0,1343 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,0640 g $BaSO_4$
$C_{21}H_{24}O_5N_2 . CH_3 . SO_4H$ (496,3) ber: C : 53,21; H : 5,69; S : 6,39
gef: C : 53,25; H : 5,82; S : 6,55
Der lufttrocknen Substanz würde nach der Analyse die Formel: $C_{21}H_{24}O_5N_2 . CH_3 . SO_4H + {}^1/_2\,H_2O$ nahe kommen.
ber: C : 52,25; H : 5,79; S : 6,35; ${}^1/_2\,H_2O$: 1,78
gef: C : 51,90; H : 5,96; S : 6,39 %; H_2O : 2,5 (bei 100°)

Das Trocknen wurde bei einem Gesamtverlust von 3,20 % unterbrochen und die Substanz an der Luft stehen gelassen. Sie nahm ziemlich scknell 0,89 % Wasser wieder auf und war dann annähernd konstant. Demnach geht beim Trocknen bis 100 % in der Hauptsache nur Kristallwasser fort, während bei noch höherer Temperatur auch das chemisch gebundene Wasser zum Teil abgespalten wird. Bei der Behandlung der heißen Lösung des Nitrat-Sulfat-Gemisches mit Schwefelsäure erhält man ein Sulfat, das ebenfalls ein Molekül Wasser chemisch gebunden enthält. Es kristallisierte in farblosen glänzenden Prismen mit symmetrisch schief abgeschnittenen Enden und ist wohl die Kristallwasserfreie Form, da es im Vakuum bei 100° nur 0,86 % Wasser verlor. Es blieb beim Trocknen im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Sulfat auch bei höherer Temperatur konstant.
0,1081 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2110 g CO_2 und 0,0571 g H_2O
0,1068 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,0498 g $BaSO_4$
$C_{21}H_{24}O_5N_2 \cdot CH_3 \cdot SOH_4$ (496,3) ber: C: 53,21; H: 5,69; S: 6,39
gef: C: 53,23; H: 5,91; S: 6,41
Die Ausbeute betrug 0,35 g aus 0,4 g.

Beide Sulfate gaben in siedender Lösung mit Chlorbarium keine Fällung; aus der kalten Lösung wurde jedoch die Schwefelsäure vollständig gefällt, eine Eigentümlichkeit, die auch das später beschriebene saure Methylsulfat der Kakothelinbase zeigte.

Ein Gemisch der beiden Sulfate wurde in konz. Salzsäure gelöst. Beim Verwässern kristallisierten die spitzen Doppelpyramiden des Chlormethylats des Bisapomethylbrucins aus. Die Analyse der Kristalle bestätigte, daß das Chlormethylat und nicht ein Hydrat desselben vorlag. Die Kristalle enthielten 6,18 % Wasser.
0,1488 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0.3440 g CO_2 und 0,0832 g H_2O.
0,0991 g getrocknete Substanz gaben 0,0334 g AgCl
gef: C: 63,05; H: 6,26; Cl: 8,34
$C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot CH_3Cl$ (416,7) ber: C: 63,35; H: 6,05; Cl: 8,51
$C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot CH_3Cl \cdot H_2O$ (434,7) ber: C: 60,73; H: 6,26; Cl: 8,16

Oxydation des Chlormethylats des Bisapomethylbrucins zum Chinon.

Ferrichlorid war für die Oxydation des Hydrochinons nicht geeignet. In verdünnter Lösung war die Oxydation unvollständig. Aus konz. Lösungen erhielt man amorphe

braune stark eisenhaltige Niederschläge. Dagegen gelang die Oxydation mit einer Salzsäure-Chromsäurelösung. 0,5 g des Chlormethylats wurden in 10 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst. Die warme Lösung versetzte man mit 2 ccm einer konz. Salzsäure-Chromsäurelösung. Der anfangs amorph ausfallende, leuchtend rote Niederschlag wurde beim Stehen in Eis kristallinisch. Nach dem Absaugen wurde mit Aceton gewaschen und trocken gesaugt. Die Ausbeute betrug 0,4 g. Die Kristalle lösten sich leicht in verdünnten Säuren, schwer in kaltem Wasser. In 35—40 Teilen kochenden Wassers waren sie löslich, fielen jedoch beim Abkühlen amorph wieder aus. In organischen Lösungsmitteln ist die kristallinische Substanz kaum löslich. Im amorphen Zustand löste sie sich dagegen in Aceton. Beim Verdunsten der filtrierten Lösung blieben leuchtend rote Kristalle zurück, die aus dreieckigen schildförmigen Blättchen bestanden. Die Substanz war chlorhaltig und hinterließ beim Glühen im Porzellantiegel eine grüne Asche. Die mit Aceton gewaschene kristallinische Substanz wurde lufttrocken analysiert.

0,1181 g Substanz gaben 0,2150 g CO_2 und 0,0504 g H_2O
0,0836 g Substanz gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0,0122 g Cr_2O_3
0,1414 g Substanz gaben bei direkter Fällung in salpetersaurer Lösung 0,0358 g Ag Cl

$C_{21}H_{20}O_4N_2 \cdot CH_3Cl \cdot H_2CrO_4$ (532,7)
Ber: C : 49,56; H : 4,73; Cr : 9,76; Cl : 6,66 %
Gef: C : 49,65; H : 4,78; Cr : 9,98; Cl : 6,26 %

Obwohl das lufttrockene Salz nach der Analyse kristallwasserfrei war, traten doch beim Trocknen im Vakuum bei höherer Temperatur Gewichtsverluste, anscheinend unter allmählicher Zersetzung ein.

Darstellung des Methylnitrats der Kakothelinbase aus dem Dimethylsulfat des Brucins.

Das Dimethylsulfat des Brucins wurde nicht nach der früheren Vorschrift[1]) mit 10 % Salpetersäure gekocht, sondern mit 5-n Salpetersäure (31 %) auf dem Wasserbade auf 50 bis 60° erwärmt. 76 g Brucin wurden in 380 ccm 5-nSalpetersäure gelöst (100 ccm Säure auf 20 g). Die tiefrote Lösung wurde auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmt, bis die Farbe in orangegelb übergegangen war. Nach halbstündigem Erwärmen war die Umsetzung vollendet. Beim Verdünnen

[1]) H. Leuchs B. 15, 1381

mit 800 ccm kalten Wassers fielen orangefarbene Kristalle aus. Diese wurden nach halbstündigem Stehen in Eis abgesaugt, zweimal mit eiskalter, 10 % Salpetersäure und zweimal mit Aceton gedeckt. Die Ausbeute an lufttrocknem Salz betrug 54 g, der Kristallwassergehalt betrug 7,4%, die Ausbeute an wasserfreiem Nitrat also 50 g = 68 % der Theorie.

Die Mutterlauge wurde nach dem Abstumpfen der Säure mit Ammoniak auf ungefähr 200 ccm eingeengt, doch konnte daraus auch bei längerem Stehen in Eis und Impfen nichts mehr gewonnen werden. In der Erwartung, aus der Mutterlauge noch das schwer lösliche violette Methylsulfit des Kakothelins [1]) gewinnen zu können, wurde mit Natriumsulfit versetzt und schweflige Säure eingeleitet. Die Lösung färbte sich dunkelviolett doch fiel zunächst beim Abkühlen in Eis nichts aus. Beim Aufkochen schieden sich dunkelviolette glänzende Kristalle ab. Diese wurden nach dem Abküklen in Eis abgesaugt, zweimal mit eiskalter 10 % Salpetersäure und zweimal mit Aceton gedeckt. Lufttrocken betrug die Menge 8 g. Metallisch glänzende, schwarzviolette Kristalle, die im Mikroskop die Form schiefwinklig rhombischer Täfelchen zeigten. Die Löslichkeit in heißem Wasser betrug 1 : 85. Die Kristalle waren schwefelhaltig. Zum Umkristallisieren wurden 7,5 g zweimal mit heißem Wasser extrahiert. Das 1. Mal wurde mit 180 ccm, mit SO_2 schwach angesäuertem Wasser gekocht, heiß filtriert und der auf dem Filter bleibende Rückstand dann nochmals mit 300 ccm Wasser in gleicher Weise behandelt, wobei noch ein Rückstand von 0,45 g blieb. Dieser war noch schwefelhaltig. Das erste Filtrat wurde mit 10 ccm 14,5-n Salpetersäure angesäuert, nach Eiskühlung abgesaugt, zweimal mit 10 % Salpetersäure und zweimal mit Aceton gedeckt. Lufttrocken betrug die Menge 2,1 g. Kristallform: dunkelviolette lange Stäbchen und Nadeln, die schwefelfrei waren. Wassergehalt: 0,86 %. Aus dem zweiten Filtrat wurden 3,65 g dunkelviolette dicke Stäbchen und kurze Stücke davon erhalten, die noch Spuren Schwefel enthielten, nach abermaligem Umkristallisieren aber ebenfalls schwefelfrei wurden. Der Wassergehalt betrug: 0,80 %.

Bei einer andern Darstellung der violetten Kristalle aus der Mutterlauge des orangefarbenen Methylnitrats wurde nach dem Einleiten der schwefligen Säure nicht erhitzt, sondern längere Zeit in Eis stehen gelassen. Es schieden sich dunkelviolette Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren die Form prismatischer Stäbchen und daneben seg-

[1]) H. Leuchs B. 51, 1383

mentförmige Kristalle zeigten. Die Ausbeute beim Umkristallisieren betrug 1,3 g aus 1,5 g. Die Kristalle waren schwefelfrei. Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° und 16 mm über P_2O_5 : 3,83%.

Bei der Analyse gaben:

0,1110 g kristallwasserhaltige Substanz: 0,0536 g H_2O und 0,2055 g CO_2

gef: 50,50% C; 5,40% H

ber: 50,55% C; 5,02% H für $C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot NO_3 + H_2O$, isomer dem orangefarbenen Methylnitrat.

ber: 50,36% C; 5,38% H für $C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot NO_3 + H_2O$

Der Wassergehalt für ein Mol. H_2O berechnet sich zu 3,43%; gef: 3,83%

Die Analyse zeigt, daß nicht das Sulfit vorliegt, sondern ein Nitrat, das zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als das orangefarbene Methylnitrat. Die Annahme, daß zwei Atome Wasserstoff bei der Behandlung des orangefarbenen Methylnitrats mit schwefliger Säure in saurer Lösung aufgenommen werden, wurde durch Analysen von direkt aus dem Methylnitrat hergestellten violetten Kristallen und durch Rückverwandlung der violetten Verbindung in das orangefarbene Methylnitrat durch Oxydation bestätigt.

Umwandlung des orangefarbenen Methylnitrats durch schweflige Säure in salpetersaurer Lösung.

1 g Methylnitrat wurde in 50 ccm 1n-Salpetersäure auf dem Wasserbad zur Lösung gebracht. Beim Einleiten von schwefliger Säure färbte sich die Lösung violett und ließ schon in der Wärme dunkelviolette Kristalle ausfallen, die im Mikroskop die Form dicker Prismen oder Stäbchen zeigten. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit verdünnter Säure und Aceton gedeckt. Lufttrocken zeigten sie fast schwarze Farbe. Die Menge betrug 0,95 g. Die Kristalle waren schwefelfrei und verloren bei 100° und 20 mm über P_2O_5=1,75%. Zum Umkristallisieren wurden 0,7 g in 40 ccm Wasser heiß gelöst, filtriert und mit 3 ccm 14,5n-Salpetersäure versetzt. Nach dem Kühlen in Eis wurde abgesaugt, mit verdünnter Säure und Aceton gedeckt. Die Kristalle hatten dunkelviolette Farbe. Die Menge betrug lufttrocken 0,6 g. Die Substanz verlor bei 100° und 20 mm über P_2O_5=2,16% H_2O.

0,1841 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,3490 g CO_2 und 0,0878 g H_2O

gef: 51,76% C und 5,33% H

ber: 52,15% C und 5,17% H für $C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot NO_3$

ber: 52,36% C und 4,79% H für $C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot NO_3$

Bei einer zweiten Darstellung wurden aus 3 g Methylnitrat 2,7 g violette Kristalle gewonnen, die nach dem Umkristallisieren 0,85 und 0,78% H_2O enthielten. Die Analyse ergab: 51,96% C und 5,18% H. Beide Analysen bestätigen also die Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff. Der Kristallwassergehalt der violetten Verbindung war bei jeder Herstellung verschieden und änderte sich auch beim Umkristallisieren. Wahrscheinlich kristallisiert je nach dem Temperaturgrade, bei dem die Kristallisation beginnt, ein verschiedenes Hydrat aus, das beim Abkühlen weiterimpfend wirkt. Die Kristalle lösen sich in konz. Schwefelsäure, wobei durch die freiwerdende Salpetersäure Oxydation stattfindet. Nach 20 Stunden hatten sich gelbe Kristalle abgeschieden. Sie wurden auf Ton von der Schwefelsäure getrennt und mit Wasser gewaschen. Die rein gelben Kristalle zeigten starke Reaktion auf Schwefel und stellten wohl das später beschriebene saure Methylsulfat der Kakothelinbase dar.

Rückverwandlung des violetten Nitrats in das orangefarbene Methylnitrat.

0,7 g der aus der Mutterlauge vom orangefarbenen Methylnitrat gewonnenen violetten Kristalle wurden mit 2 ccm 5 ·n-Salpetersäure übergossen. In der Kälte war zunächst keine Einwirkung festzustellen. Beim Erwärmen im Wasserbade fand unter lebhafter Entwicklung von nitrosen Gasen Gelbfärbung und Abscheidung orangefarbener Kristalle statt. Nach dem Verdünnen auf das 5fache Volumen wurde in Eis gekühlt, abgesaugt und mit kalter 10% Säure und Aceton gedeckt. Lufttrocken betrug die Menge 0,55 g. Farbe und Kristallformen stimmten mit dem orangefarbenen Methylnitrat überein. Der Kristallwassergehalt betrug 7,48%.
Ber: 6,77% für 2 H_2O des Methylnitrats.

1,5 g des aus dem Methylnitrat hergestellten violetten Salzes (H_2O Gehalt 0,85%) wurden mit 4 ccm 5.n-Salpetersäure auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaktion verlief wie oben. Nach dem Verdünnen auf das 5fache Volumen schieden sich bei längerem Erwärmen neben den orangefarbenen Kristallen rubinrote taflige Kristalle aus, die nach der Beschreibung mit den Kristallen des wasserfreien Methylnitrats übereinstimmten.[1]) Beim Stehen in der Mutterlauge verschwanden die roten Kristalle wieder. Die Bildung der roten Kristalle erfolgte regelmäßig beim Erwärmen mit einer ungenügenden Menge Lösungsmittel. Zum Umkristallisieren

[1]) H. Leuchs, B. 51, 1381 (1918).

wurden die abgesaugten Kristalle in 40 ccm Wasser heiß gelöst, filtriert und nach dem Abkühlen in Eis in 3 ccm 14,5.n-Salpetersäure versetzt. Nach längerem Stehen in Eis wurden die orangefarbenen Kristalle abgesaugt und mit verdünnter Säure und Aceton gedeckt. Die Menge betrug lufttrocken 1,2 g. Farbe und Kristallform stimmten mit dem Methylnitrat überein. Der Wassergehalt betrug 7,79 und 8,55 % (Mittel 8,2 %). Bei der Analyse gaben 0,1816 g trockne Substanz (durch Umr.) 0,3480 g CO_2 und 0,0770 g H_2O; gef: 52,26 % C und 4,75 % H; ber: 52,36 % C und 4,79 % H für das orangefarbene Methylnitrat: $C_{22}H_{24}O_7N_2.NO_3$

Bei einer anderen Umwandlung aus den violetten Kristallen mit 2,16 % H_2O-Gehalt war der Wassergehalt des Umwandlungsproduktes 7,91 %.

Die Analyse ergab: C : 52,34 %; H : 4,80 %
0,1037 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,1990 g CO_2 und 0,0445 g H

Die Analysen zeigen also übereinstimmend die Aboxydation von zwei Wasserstoffatomen. Zur weiteren Identifizierung wurde die optische Drehung des Methylnitrats und des Rückverwandlungsproduktes verglichen.

Beim Methylnitrat war für 1,72 % wässrige Lösung im 5 cm Rohr: $\alpha = +1{,}17^0$

$$[\alpha]_D^{15} = +\frac{135{,}9^0}{d}.$$

Bei dem Rückverwandlungsprodukt war für 1,78 % Lösung im 5 cm Rohr: $\alpha = +1{,}23^0$

$$[\alpha]_D^{15} = +\frac{138{,}0^0}{d}.$$

Die Substanzen zeigen also auch hier Übereinstimmung.

Oxydation des violetten Methylnitrats in ammoniakalischer Lösung durch Luft.

Ammoniak allein wirkte auf die Verbindung nicht ein. 0,5 g violette Kristalle wurden in einem 25 ccm Fläschchen mit 25 ccm ausgekochtem Wasser und 1 ccm 13,3 n-Ammoniak übergossen, bis zum Hals aufgefüllt und dicht verschlossen stehen gelassen. Nach 20 Stunden hatte sich die violette Lösung blau gefärbt wie Indigo. Beim Ansäuern mit Salpetersäure fielen nach längerem Stehen in Eis 0,4 g schwarzviolette Kristalle aus, während sich die Mutterlauge braun gefärbt hatte. Die Kristalle lösten sich mit violetter Farbe in Wasser und fielen beim Ansäuern wieder aus. Die Kristallform war die des Ausgangsmaterials.

Bei Zutritt von Luft wurde die Verbindung verändert, ohne daß ein reines Produkt entstand. 1,5 g violette Kristalle wurden in 50 ccm Wasser und 4 ccm 13,3n-Ammoniak gelöst. Beim Durchsaugen von Luft färbte sich die Lösung erst braun, dann grün und schließlich gelbbraun. Nachdem man zur Entfernung des Ammoniaks über Nacht im Schwefelsäureexsiccator hatte stehen lassen, wurde im Vakuum auf 10 ccm eingeengt und nach dem Abkühlen in Eis mit Salpetersäure schwach angesäuert. Es entstand eine schwarzbraune Fällung ohne erkennbare Kristalle, die auch durch Umkristallisieren nicht zu reinigen war. Die Mutterlauge ließ man langsam eindunsten. Auch hier blieb eine schwarzbraune, in Wasser leicht lösliche Masse zurück, die ebenfalls nichts Kristallisierbares ergab.

Methylchlorid der Kakothelinbase.

Das Methylchlorid der Kakothelinbase läßt sich aus dem Methylnitrat durch Umsetzung mit kalter konz. Salzsäure, sowie mit heißer gesättigter Kochsalzlösung darstellen. Die gefundenen Analysenwerte waren anfangs jedoch nicht mit dem Methylchlorid in Uebereinstimmung zu bringen. Der Grund hierfür wurde darin gefunden, daß das Salz einen Teil des Kristallwassers so fest gebunden hält, daß beim Trocknen im Vakuum bei 100° regelmäßig Konstanz eintrat, während beim weiteren Trocknen bei 140° im Vakuum doch wieder Verluste bis zu 1% eintraten. Bei dem, aus dem im Folgenden beschriebenen, violetten Methylchlorid erhaltenen Rückverwandlungsprodukt, das als identisch mit dem Methylchlorid des Kakothelins angesprochen werden muß, wurde dagegen beim Trocknen bei 100° im Vakuum keine Konstanz erzielt. Diese trat vielmehr erst bei 140° ein.

Umwandlung des Methylnitrats der Kakothelinbase mit konz. Salzsäure.

Die Umsetzung mit konz. Salzsäure in der Wärme ergab bei der Analyse des gewonnenen Produkts am wenigsten genaue Werte für das Methylchlorid und wurde deshalb verworfen, zumal auch die Möglichkeit besteht, daß durch die freiwerdende Salpetersäure gebildetes Chlor substituierend wirkt.

Umsetzung in der Kälte.

2 g Methylnitrat wurden mit 3 ccm 12· n-Salzsäure unter Eiskühlung zu einem Brei verrührt. In kurzer Zeit ging die orange Farbe in gelb über. Nach dem Verdünnen

mit 20 ccm Wasser wurde abgesaugt und die Kristalle noch einmal in gleicher Weise mit 2,5 ccm 12· n-Salzsäure behandelt. Nach dem Verdünnen mit 15 ccm Wasser wurde abgesaugt, mit Eiswasser und Alkohol, in dem das Methylchlorid fast unlöslich ist, gewaschen und trocken gesaugt. Die Menge betrug 1,7 g.

Zum Umkristallisieren wurde in 25 ccm Wasser heiß gelöst und filtriert. Nach dem Abkühlen wurde mit 2 ccm 12· n-Salzsäure versetzt und in Eis stehen gelassen. Die gelben Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und trocken gesaugt. Die Menge betrug 1,5 g.

Die Kristalle verloren lufttrocken bei 100° und 16 mm über P_2O_5: 8,30 %, wobei Konstanz eintrat. Bei 140° und 16 mm über P_2O_5 erhöhte sich der Verlust auf 9,27 %. Die Farbe ging beim Trocknen von gelb in orange über. Die getrockneten Kristalle waren sehr hygroskopisch und nahmen beim Stehen an der Luft 8,76% Wasser wieder auf. $C_{22}H_{24}O_7N_3 . Cl + 3 H_2O$; ber: H_2O = 10,49%; gef: 9,27% 0,1697 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,3404 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.

$C_{22}H_{24}O_7N_3Cl$ ber: C = 55,27 %; H = 5,06 %;
gef: C = 54,71 %; H = 5,22 %

Die Analyse zeigt, daß die Substanz auch bei 140° wahrscheinlich noch nicht das ganze Wasser verloren hat.

Die optische Drehung ergab für eine 2,12 % Lösung, wobei der oben gefundene Wassergehalt angenommen wurde, $\alpha = +1{,}52°$ im 5 cm Rohr

$$[\alpha]_D^{15} = + \frac{143{,}63°}{d}.$$

Umsetzung des Methylnitrats mit Na Cl.

Bezweckt wurde bei der Umsetzung mit Kochsalz die Fortschaffung der Salpetersäure in neutraler Lösung, um die Möglichkeit der Chlorbildung auszuschließen. 1,5 g Methylnitrat wurden mit 15 ccm Wasser und 4 g Kochsalz gekocht. Ohne daß Lösung eintrat, ging die Farbe von orange in gelb über. Nach ¼stündigem Kochen wurde in Eis gestellt. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Eiswasser und Alkohol gewaschen. Die Menge betrug 1,2 g.

Zum Umkristallisieren wurde in 20 ccm Wasser in der Hitze gelöst, heiß filtriert, in Eis gekühlt und mit 2 ccm 12-n. Salzsäure versetzt. Nach längerem Stehen in Eis hatte sich ein feinkörniger gelber Niederschlag gebildet, der zum Teil sehr fest an der Glaswand haftete. Nach dem

Absaugen wurde zweimal mit Eiswasser und Alkohol gedeckt. Die Menge betrug nach dem Trockensaugen 0,9 g.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° und 15 mm über P_2O_5 : 9,17% Wasser, wobei Konstanz eintrat. Beim Weitertrocknen bei 140° im Vakuum erhöhte sich der Verlust auf 9,84%

$C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot Cl + 3H_2O$ ber: H_2O 10,49%

0,1306 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2628 g CO_2 und 0,0602 g H_2O

0,1757 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,0544 g Ag Cl

Ber: für $C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot Cl$: C : 55,27%; H: 5,06; Cl: 7,42%

gef: C: 54,88%; H : 5,16; Cl : 7,66%

Die Analysen wurden mit der lufttrocknen Substanz unter Berechnung des gefundenen Verlustes für Wasser vorgenommen.

Die Substanz färbte sich beim Trocknen ebenfalls orange und nahm an der Luft unter Rückbildung der gelben Farbe 9,60% Wasser wieder auf.

Die Löslichkeit des Methylchlorids beträgt bei 100° 1 : 15. Die Farbe der Lösung ist orangerot.

Aus Wasser, unter Zusatz von Salzsäure kristallisiert das Methylchlorid in kleinen gelben gleichseitig dreieckigen Täfelchen, teilweise mit abgestumpften Ecken.

Umwandlung des Methylchlorids mit schwefliger Säure in salzsaurer Lösung.

Die Umsetzung verläuft analog der beim Methylnitrat. Es entsteht ein violettes Salz, das um zwei Wasserstoffatome reicher ist und aus dem durch Oxydation das Ausgangsprodukt wieder gewonnen wird.

Die violetten Kristalle halten leicht Schwefel zurück, doch gelangte man immer zu einem schwefelfreien Produkt, wenn man nach dem Einleiten der schwefligen Säure kochte, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd wieder verschwunden war. Die violette Lösung erstarrte bei zu starker Abkühlung zu einem Brei feiner violetter Nädelchen, der sich schlecht filtrieren ließ. Beim langsamen Abkühlen bis auf Zimmertemperatur erhielt man eine gute Kristallisation. Die Kristallform zeigte violette Nadeln, die manchmal an einem Ende verdickt waren.

2,5 g gelbes Methylchlorid wurden in der 15fachen Menge Wasser heiß gelöst, mit 3 ccm 12.n-Salzsäure versetzt und Schwefeldioxyd eingeleitet. Die violette Lösung wurde gekocht, bis der Geruch nach SO_2 verschwunden war. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde abgesaugt, einmal

mit 10% kalter Salzsäure und zweimal mit Aceton gedeckt. Die Ausbeute betrug 2,2 g schwefelfreie Kristalle.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° und 15 mm über P_2O_5 10,84% Wasser. Berechnet: 10,13% für 3 Mol. H_2O

0,1532 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,3086 g CO_2 und 0,0752 g H_2O

0,0908 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,0275 g Ag Cl

Ber: für $C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot Cl$ = C : 55,05; H : 5,47; Cl : 7,40%

gef: C : 54,94; H : 5,49; Cl : 7,49%

Die violetten Kristalle lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von Salzsäure mit gelbbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in violett übergeht. Aus der verdünnten Lösung scheiden sich dunkelviolette, zu Warzen vereinigte Prismen von quadratischem Querschnitt und daneben einzelne sehr große breite und flache Prismen aus. Die Kristalle enthielten Schwefel und waren frei von Chlor. Die Kristallform stimmte mit der des später beschriebenen violetten Methylsulfats überein.

Rückverwandlung des violetten Methylchlorids in das gelbe Methylchlorid.

Salpetersäure kommt für die Oxydation nicht in Betracht, da aus der Lösung des violetten Chlorids mit Salpetersäure sofort das schwerer lösliche violette Nitrat ausfällt.

Durch den Luftsauerstoff wurde das violette Chlorid in wässriger Lösung zwar verändert, wobei man eine rotbraune Lösung erhielt; aus dieser ließ sich jedoch kein reines Produkt gewinnen. Die Oxydation gelang leicht mit überschüssigem Ferrichlorid. 1,06 g = $^2/_{1000}$ Mol. des Chlorids ($C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot Cl + 3H_2O$) wurden mit 12 ccm einer 10% Ferrichloridlösung im Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbte sich braun. Nach dem Verdünnen mit 6 ccm 5-n-Salzsäure wurde in Eis gekühlt. Beim Reiben an der Glaswand fielen langsam gelbe Kristalle aus. Diese wurden abgesaugt, zweimal mit verdünnter kalter Salzsäure und Alkohol gewaschen. Die Menge betrug 0,85 g. Das Salz hatte die Farbe des gelben Methylchlorids und war frei von Eisen. 0,1094 g der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° und 16 mm über P_2O_5 in zwei Stunden zuerst 5,2 mg, dann in derselben Zeit bei 16 mm 0,8 mg, bei 13 mm und 100° nochmals 1,4 mg. Bei 140° und 15 mm gingen noch 1,6 mg weg, worauf Konstanz eintrat. Der Gesamtverlust betrug 8,23%. Die Substanz färbte sich beim Trocknen orange und nahm an der Luft unter Gelbfärbung 8,28% Wasser wieder auf.

$C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot Cl + 3H_2O$; ber. $H_2O = 10{,}47\,\%$
0,1317 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2673 g CO_2 und 0,0616 g H_2O
0,0997 g trockene Substanz (durch Umr.) gaben 0,0301 g Ag Cl
Ber: für $C_{22}H_{24}O_7N_3Cl$ = C: 55,27; H: 5,06; Cl: 7,42
gef: C: 55,35; H: 5,23; Cl: 7,47

Die optische Drehung ergab für 1,924 % Lösung $\alpha = +1{,}40^0$ im 5 ccm Rohr.

$$[\alpha]_D^{15} = + \frac{145{,}52^0}{d}.$$

Saures Methylsulfat der Kakothelinbase.

Die Darstellung des Methylsulfats der Kakothelinbase wurde durch Umsetzung

1. des orangefarbenen Methylnitrats,
2. des violetten Methylnitrats,
3. des gelben Methylchlorids

mit 50 % Schwefelsäure versucht.

1. Aus dem orangefarbenen Methylnitrat ließ sich die Salpetersäure durch 50 % Schwefelsäure nicht völlig entfernen, da zu starkes Erwärmen zu unrein gefärbten Produkten führte. Bei weniger starkem Erwärmen bleibt aber ein großer Teil des Nitrats unverändert.

1 g Methylnitrat wurde mit 2 ccm 50 % Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Als nach einviertelstündigem Erwärmen keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war, wurde die gelbrote Lösung auf 10 ccm verdünnt und in Eis gekühlt. Es fielen langsam gelbe bis orangefarbene keilförmige Täfelchen aus. Sie wurden mit Wasser und Aceton gewaschen und trocken gesaugt. Die Menge betrug 0,5 g. Die Bildung von wasserfreien roten Kristallen beim Erhitzen mit wenig Wasser und die Analyse ergaben, daß fast reines Nitrat vorlag. Der Schwefelgehalt der Kristalle war sehr gering. Das gebildete Sulfat blieb infolge seiner Leichtlöslichkeit fast ganz in der Mutterlauge, wie der folgende Versuch zeigt:

Beim Einleiten von SO_2 färbte sich die Mutterlauge violett. Nachdem man bis zum Verschwinden des SO_2 Geruchs gekocht hatte, wurde abgekühlt. Es schieden sich große breite Prismen von dunkelvioletter Farbe ab. Die Menge betrug nach dem Trockenwaschen mit Wasser und Aceton 0,35 g. Die Kristalle verloren bei 100° und 15 mm über P_2O_5 = 3,77 % H_2O
$C_{22}H_{26}O_7N_3SO_4H + H_2O$ (559,3) ber: 3,22 % H_2O

0,1063 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,1912 g CO_2 und 0,0502 g H_2O

gef: C : 49,05; H : 5,28 %

ber: C : 48,77; H : 5,03 % für $C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot SO_4H$ (541,3)

Der geringe Überschuß in C und H dürfte auf eine Beimengung von etwas Nitrat zurückzuführen sein.

2. Die Gewinnung eines reineren Produkts war bei der Umsetzung des violetten Methylnitrats mit Schwefelsäure zu erwarten, da hier der größere Teil der freiwerdenden Salpetersäure — theoretisch 2/3 — zur Oxydation der Hydrochinongruppe zur Chinongruppe verbraucht wird. Das entstandene Salz war jedoch noch immer mit Nitrat vermischt und konnte auch durch Umkristallisieren nicht davon befreit werden, da das Nitrat bedeutend schwerer löslich ist als das Sulfat. Der Schwefelgehalt der umkristallisierten Substanz betrug 5,12 %, während 5,95 % berechnet sind. Zu einem völlig reinen Produkt gelangte man jedoch durch Zerstörung der übrigbleibenden Salpetersäure mit Ferrosulfat.

1,4 g violettes Methylnitrat wurden mit 3 ccm 50% Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Unter starker Entwicklung nitroser Gase lösten sich die Kristalle zu einer rotgelben Flüssigkeit. Nach Beendigung der Reaktion wurde nach und nach gepulvertes Ferrosulfat zugegeben, bis eine weitere Zugabe keine Gasentwicklung mehr hervorrief. Nach dem Verdünnen auf ungefähr 8 ccm begann schon in der Wärme die Abscheidung gelber Kristalle. Nach dem Abkühlen in Eis wurde abgesaugt, einmal mit wenig Eiswasser und zweimal mit Aceton gedeckt. Die Menge betrug 1,2 g. Gelbe vierseitige Blättchen und Tafeln, daneben kurze Prismen. Die Kristalle waren frei von Eisen und gaben beim Glühen keine Asche. Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° und 15 mm über P_2O_5 = 2,71 % H_2O.

$C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot SO_4H + H_2O$ (557,3); ber: H_2O = 3,23 %

0,1095 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,1968 g CO_2 und 0,0484 g H_2O

0,2677 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,1186 g $BaSO_4$

gef: C : 49,02; H : 4,94; S : 6,09 %.

ber: C : 48,95; H : 4,76; S : 5,95 % für $C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot SO_4H$ (539,3)

Die Fällung des Bariumsulfats wurde hier, wie auch in den folgenden Fällen in der kalten wässrigen Lösung des Salzes vorgenommen. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Salzsäure angesäuert und aufgekocht, dann nach dem Wiederabkühlen filtriert. Die siedende salzsaure Lösung gab

bei mehrmaligen Versuchen nie einen Niederschlag mit Chlorbarium. Erst beim Abkühlen fiel langsam das Bariumsulfat aus. Ein Grund für diese Erscheinung konnte bisher nicht gefunden werden.

Die optische Drehung ergab:
$\alpha = +1{,}08^0$ für 1,67% Lösung (ber: für das wasserfreie Salz) im 5 cm Rohr.

$$[\alpha]_D^{15} = +\frac{129{,}5^0}{d}$$

3. Bei der Darstellung des Methylsulfats aus dem Methylchlorid mußte zur Entfernung der Salzsäure stark erwärmt werden, wodurch bräunliche Kristalle entstanden, die durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt werden mußten. Die Ausbeute war infolgedessen ungünstig. Bei unvollständiger Entfernung der Salzsäure verhinderte der zurückbleibende Teil das Ausfällen des Sulfats, doch konnte aus der Lösung das schwerer lösliche violette Sulfat chlorfrei gewonnen werden.

1,4 g Methylchlorid wurden mit 3 ccm 50% Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr bemerkbar war und mit 10 ccm Wasser verdünnt. Durch Abkühlen und Reiben war keine Kristallisation zu erzielen. Auch nach 24 Stunden hatte sich noch nichts abgeschieden. Durch Einleiten von SO_2 wurde die Lösung violett und es schieden sich dunkelviolette Prismen und Stäbchen ab, die nach dem Waschen mit Wasser und Aceton chlorfrei waren. Die Mutterlauge war noch chlorhaltig. Die Ausbeute betrug 1,3 g. Die lufttrocknen Kristalle verloren bei 100° und 15 mm über $P_2O_5 = 3{,}68\%\ H_2O$
ber: für $C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot SO_4H + H_2O$ (559,3) : 3,22% H_2O
0,1258 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2246 g CO_2 und 0,0586 g H_2O
gef: C : 48,69%; H : 5,21%
ber: C : 48,77%; H : 5,03% für $C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot SO_4H$(541,3)

1,6 g Methylchlorid wurden mit 2,5 ccm 50% Schwefelsäure im Wasserbad eine Stunde lang erwärmt. Die Schwefelsäure konzentrierte sich langsam und man erhielt schließlich eine rote dickflüssige Lösung. Nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung wurde mit 10 ccm Wasser verdünnt und in Eis gekühlt. Es schied sich ein bräunlich gefärbtes Kristallpulver ab. Die Menge betrug nach dem Absaugen und Trockenwaschen mit Aceton 1,4 g. Sie wurden in 5 ccm Wasser heiß gelöst und nach dem Abkühlen mit 0,5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, worauf sich 1 g eines noch

etwas bräunlich gefärbten Salzes abschied. Nach nochmaligem Umkristallisieren war die Farbe rein gelb. Die Menge betrug 0,8 g. Die Kristalle waren frei von Chlor. Die lufttrockne Substanz verlor bei 100° und 15 mm über P_2O_5 = 4,34 % H_2O

0,1511 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,0692 g $BaSO_4$
gef: S = 6,29 %; ber: S = 5,95 % für $C_{22}H_{24}O_7N_3 \cdot SO_4H$ (539,3)
Die optische Drehung gab für 1,943 % Lösung: $\alpha = +1{,}28^0$ im 5 cm Rohr

$$[\alpha]_D^{15} = +\frac{131{,}74^0}{d}.$$

Das Methylsulfat löst sich in 3 bis 4 Teilen heißen Wassers mit tief rotgelber Farbe. Auch in kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich.

Violettes Methylsulfat.

1,1 g (2/1000 Mol.) gelbes Methylsulfat wurden in 20 ccm Wasser gelöst. Nach Zugabe von 5 ccm 5-n. Schwefelsäure wurde Schwefeldioxyd eingeleitet. Die Lösung färbte sich violett. Darauf wurde gekocht, bis der Schwefeldioxydgeruch verschwunden war. Schon in der Hitze erfolgte starke Abscheidung dunkelvioletter langer Prismen. Durch Abkühlen in Eis wurde die Fällung vervollständigt. Nach dem Absaugen wurde mit wenig Eiswasser und zweimal mit Aceton gewaschen. Die Ausbeute an lufttrocknem Salz betrug 1 g. Die Analyse zeigte, daß die Substanz schon völlig rein war.

Die Kristalle verloren bei 100° und 15 mm über P_2O_5 = 4,68 % H_2O.

0,1171 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2088 g CO_2 und 0,0539 g H_2O
0,1790 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,0802 g $BaSO_4$
gef: C : 48,63; H : 5,15; S : 6,15 %
ber: C : 48,77; H : 5,03; S : 5,92 % für $C_{22}H_{26}O_7N_3 \cdot SO_4H$ (541,3)
Die Fällung des Bariumsulfats wurde ebenso wie bei dem gelben Sulfat in kalter wässriger Lösung vorgenommen, da auch hier in der siedenden Lösung das Bariumsulfat nicht ausfiel.

Zur Rückverwandlung in das gelbe Methylsulfat wurden 0,9 g der violetten Kristalle mit 5 ccm Wasser und 1 g Ferrisulfat auf dem Wasserbade erwärmt. Unter allmählicher Lösung der violetten Kristalle färbte sich die Flüssigkeit rotbraun. Beim Abkühlen in Eis schieden sich große gelb- bis orangefarbene Kristalle aus. Ihre Menge betrug, mit Wasser und Aceton trocken gewaschen, 0,8 g. Die Kristalle

wurden in 4 ccm Wasser heiß gelöst und filtriert. Nach dem Abkühlen in Eis wurde mit 0,5 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert, worauf langsam kleine, gelbe, vierseitige Blättchen ausfielen. Die Farbe der lufttrocknen Kristalle war rein gelb. Die Menge betrug 0,65 g. Die Substanz war frei von Eisen. Bei 100° und 15 mm über P_2O_5 verlor sie 4,81% H_2O.

0,1204 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,0527 g H_2O und 0,2150 g CO_2.

0,1380 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,0618 g $BaSO_4$

gef: C : 48,70; H : 4,78; S : 6,15%

ber: C:48,95; H:4,67; S:5,95% für $C_{22}H_{24}O_7N_3 . SO_4H$ (539,3)

Die optische Drehung ergab für 1,81% Lösung im 5 cm Rohr: $\alpha = + 1,15°$.

$$[\alpha]_D^{15} = + \frac{131,8°}{d}.$$

Das Rückverwandlungsprodukt ist demnach identisch mit dem gelben Methylsulfat.

Verhalten der violetten Verbindungen gegen Essigsäureanhydrid.

1,5 g des violetten Methylchlorids wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat gekocht. Nach 10—15 Minuten war vollständige Lösung der violetten Kristalle mit gelber Farbe eingetreten. Die Lösung wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz durch Absaugen getrennt und zur Entfernung der Hauptmenge des Anhydrids mit Aether versetzt. Am Boden und an den Wandungen setzte sich eine ölige gelbe Masse ab; überschüssiges Natriumacetat bleibt in feinen Nädelchen im Aether suspendiert und wurde mit diesem abgegossen. Der ölige Rückstand wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit 30 ccm einer 10% Kaliumbicarbonatlösung kurze Zeit erwärmt. Beim Stehen schieden sich aus der dunkelroten Flüssigkeit rotgelbe, zum Teil zu Büscheln oder Wärzchen vereinigte flache Nadeln ab. Sie wurden abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute an lufttrockner Substanz betrug 0,9 g. Die Kristalle waren frei von Chlor und Asche.

I. 0,1207 g lufttrockne Substanz verloren bei 100° und 16 mm über P_2O_5 : 0,0080 g H_2O

II. 0,1131 g lufttrockne Substanz verloren bei 100° und 15 mm über P_2O_5 : 0,0076 g H_2O

0,1050 g getrocknete Substanz nahmen 0,0078 g H_2O auf.[1])

[1]) I und II sind Analysen verschiedener Herstellungen des Produkts.

$C_{22}H_{23}O_6N_3 + 2H_2O$ (461,2) ber: H_2O : 7,81 %
gef: H_2O : I. 6,63%; II. 6,72; 6,91%

I. 0,1125 g trockne Substanz (d. Umr.) gaben 0,2554 g CO_2 und 0,0579 g H_2O

II. 0,1165 g trockne Substanz (d. Umr.) gaben 0,2632 g CO_2 und 0,0592 g H_2O

0,1337 g trockne Substanz (d. Umr.) gaben 11,2 ccm Stickstoff bei 17° und 763 mm über 33% Kalilauge.

0,1212 g trockne Substanz (d. Umr.) gaben 10,3 ccm Stickstoff bei 20° und 765 mm über 33% Kalilauge

$C_{22}H_{23}O_6N_3$ (425,2) ber: C : 62,09; H : 5,45; N : 9,88
gef: IC : 61,91; H : 5,76
IIC : 61,62; H : 5,69; N : 9,76; 9,80

Die Kristalle waren in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie lösten sich in etwa 200 Teilen kochenden Wassers, kristallisierten aber kaum zur Hälfte wieder aus. Eine Veränderung der Kristallform trat hierbei nicht ein. In Alkali lösten sich die Kristalle sehr leicht mit rotvioletter Farbe, beim vorsichtigen Neutralisieren erhielt man eine amorphe rotgelbe Fällung. In Soda lösten sie sich schwer und mit rotgelber Farbe. In verdünnter Essigsäure und Salzsäure fand leicht Lösung mit hellgelber Farbe statt, ebenso in wässriger schwefliger Säure, ohne daß hier auch nach längerem Kochen Violettfärbung oder Entfärbung eintrat. Erst nach längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure erhielt man beim Verdünnen wieder die violette Farbe des Ausgangsprodukts. Mit verdünnter Salpetersäure gingen die Kristalle in ein gelbes kristallinisches Pulver über. Beim Übergießen der Kristalle mit konz. Salzsäure wurden sie gallertartig. Beim Verdünnen mit Wasser, Erwärmen und Reiben mit dem Glasstab erhielt man rotgelbe, länglich-sechsseitige Tafeln, die chlorhaltig waren. Im Vakuum über P_2O_5 verloren sie bei 100° 9,89% Wasser.

0,1689 g lufttrockne Substanz gaben 0,0466 g Ag Cl

$C_{22}H_{24}O_6N_3 \cdot Cl + 3H_2O$ (515,8) ber: Cl : 6,88; H_2O : 10,45%
gef: Cl : 6,83; H_2O : 9,89%

Das orangefarbene Pulver der Kristalle wurde beim Trocknen hellgelb, die getrocknete Substanz beim Stehen an der Luft unter Wasseraufnahme wieder orangefarben.

Nitrat aus dem Betain.

0,46 g = 1/1000 Mol. des wasserhaltigen Betains wurden in 8 ccm Wasser suspendiert, schwach erwärmt und mit 1 Aequivalent Salpetersäure versetzt. Es fand Lösung mit gelber Farbe statt. Beim Abkühlen entstand eine ölige

Fällung, die nach Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure beim Erwärmen und Reiben mit dem Glasstab kristallinisch wurde. Die Kristalle bestanden aus sechsseitigen gelben Täfelchen. Nach längerem Stehen in Eis wurde abgesaugt, mit Wasser und Aceton gedeckt. Die Ausbeute betrug 0,42 g, die völlig rein waren. Das Pulver der Kristalle war hellgelb. Bei 100° und 21 mm über P_2O_5 verlor die Substanz 0,87 % H_2O.

0,1111 g trockne Substanz (d. Umr.) gaben 0,2200 g CO_2 und 0,0522 g H_2O

0,1332 g trockne Substanz (d. Umr.) gaben 13,2 ccm Stickstoff bei 17° und 760 mm über 33 % Kalilauge.

$C_{22}H_{24}O_6N_3 \cdot NO_3$ (488,2): ber: C : 54,07; H : 4,96; N : 11,46
gef: C : 54,01; H : 5,26; N : 11,50

Schweflige Säure wirkte auf die Kristalle auch beim Erwärmen nicht ein, ebensowenig Salpetersäure. In Alkali lösten sie sich mit rotvioletter Farbe, die auf die intermediäre Bildung des Betains zurückzuführen ist, denn bei allmählicher Zugabe von Salpetersäure erhielt man zuerst die rotgelben Nädelchen des Betains, dann wieder das Nitrat, zunächst amorph, beim Reiben und Erwärmen kristallinisch. Mit Zinn und Salzsäure fand völlige Entfärbung statt. Auch die rotbraune Lösung des Betains in konz. Salzsäure wurde durch Zinnpulver entfärbt, zuerst entstand hier eine gelbe, amorphe Fällung, die durch Zugabe von verdünnter Salzsäure wieder gelöst wurde, worauf nach kurzem Erwärmen im Wasserbade völlige Entfärbung eintrat. Aus der farblosen Lösung schied sich beim Abkühlen ein gelblich-weißes, nicht kristallinisches Zinndoppelsalz ab.

Semicarbazon des Kakothelin-Methylnitrats.

Ebenso wie bei dem Oxim des Methylchlorids der Kakothelinbase[1]) erfolgte die Umsetzung nur mit einem Mol. Semicarbazidchlorhydrat. Es entstand aber nicht das Chlorid, sondern das Nitrat des Semicarbazons.

1,08 g = 2/1000 Mol. Kakothelin-Methylnitrat wurden in 30 ccm Wasser heiß gelöst und mit 0,21 g = 3/1000 Mol. Semicarbazidchlorhydrat in 5 ccm Wasser versetzt. Die rötliche Lösung färbte sich gelb. Beim Abkühlen in Eis schieden sich schwefelgelbe Kristalle aus. Ihre Menge betrug nach dem Waschen mit Aceton und Trockensaugen 0,95 g. Die ausgewaschene Substanz gab keine Reaktion auf Chlor. Sie löste sich in etwa 80 Teilen heißen Wassers.

[1]) B. 51, 1377 und 1381. (1918).

Zum Umkristallisieren wurden 0,8 g in 60 ccm Wasser von 100° gelöst, heiß filtriert, in Eis gekühlt und angesäuert. Nach längerem Stehen schieden sich schwefelgelbe meißelförmige Kristalle ab. Sie wurden abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die lufttrockne Substanz verlor bei 100° und 15 mm über P_2O_5 : 8,58 % H_2O. 0,0955 g kristallwasserhaltige Substanz gaben 0,1572 g CO_2 und 0,0473 g H_2O

$C_{23}H_{27}O_7N_6 \cdot NO_3 + 3\ H_2O$ (615,3):

ber: C : 44,85; H : 5,41; 3 H_2O : 8,77 %

gef: C : 44,89; H : 5,54; H_2O : 8,58 %

Semicarbazon des Methylchlorids der Kakothelinbase.

2 g des Methylchlorids der Kakothelinbase wurden in 30 ccm Wasser gelöst und der heißen Lösung 0,4 g Semicarbazidchlorhydrat zugesetzt. Die Farbe der Lösung ging von rotbraun in dunkelgelb über. Nach Zugabe von 5 ccm 12.n-Salzsäure wurde noch ½ Stunde im Wasserbade erwärmt und dann das 4—5fache Volumen Alkohol zugegeben. Beim langsamen Abkühlen schieden sich feine hellgelbe Nadeln aus, an den Wandungen zum Teil zu Wärzchen und Büscheln vereinigt. Nach dem Absaugen wurde mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute an lufttrockner Substanz betrug so 1,55 g. Zuweilen kristallisiert die Verbindung vollständig in kleinen kugeligen Aggregaten, die aus Nadeln bestehen. Die Kristalle sind schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich, deshalb gelang ihre Darstellung auch nicht durch Umsetzung des Semicarbazons des Methylnitrats mit Salzsäure. Die Kristalle verloren im Vakuum über P_2O_5 : 1½ Mol. Kristallwasser, die an der Luft wieder aufgenommen wurden.

I. 0,1533 g Substanz verloren bei 110° und 16 mm über P_2O_5 0,0075 g H_2O

II. 0,1461 g getrocknete Substanz nahmen 0,0071 g H_2O auf. 0,1461 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,0394 g AgCl bei direkter Fällung in salpetersaurer Lösung.

$C_{23}H_{27}O_7N_6 \cdot Cl + 1½\ H_2O$ (561,7)

ber: H_2O : 4,81 %; I. gef: 4,89 %; II. 4,64 %

$C_{23}H_{27}O_7N_6 \cdot Cl$ (534,7) ber: Cl : 6,63 %; gef: 6,67 %

Verhalten des Oxims des Methylchlorids der Kakothelinbase gegen heiße Kaliumnitratlösung.

Lediglich den Ersatz des Chlors im Oxim des Methylchlorids durch die NO_3-Gruppe bewirkt man durch Erhitzen des Oxims mit Kaliumnitratlösung. Das so gewonnene

Oxim des Methylnitrats der Kakothelinbase unterscheidet sich äußerlich nicht von dem des Methylchlorids. Es kristallisiert ebenfalls in gelben Nadeln mit zwei Mol. Kristallwasser. Seine Löslichkeit ist jedoch erheblich grösser. Es löst sich schon in 30 Teilen kochenden Wassers.

Zur Darstellung wurde 1 g des Oxims des Methylchlorids mit 20 ccm Wasser und 3 g KNO_3 eine halbe Stunde gekocht. Lösung trat nicht ein, auch sonst war keine Veränderung wahrzunehmen. Nach dem Abkühlen in Eis wurde abgesaugt, mit Wasser und Aceton trocken gewaschen. Man erhielt 1 g gelbe Nädelchen, die nur sehr geringe Chlorreaktion zeigten.

Zum Umkristallisieren wurde in 30 ccm Wasser heiß gelöst und filtriert. Nach Zugabe von 3 g KNO_3 wurde noch fünf Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich schon in der Hitze gelbe Nadeln ausschieden. Lufttrocken betrug die Menge 0,9 g. Die Kristalle waren jetzt völlig frei von Chlor. Bei 120° und 20 mm über P_2O_5 verloren sie 2 Mol. Kristallwasser.

$C_{22}H_{25}O_7N_4 \cdot NO_3 + 2\,H_2O$ (555,3) ber: H_2O : 6,49 %;
gef: H_2O : 6,49 %, 6,46 %

0,1283 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2390 g CO_2 und 0,0577 g H_2O

$C_{22}H_{25}O_7N_4 \cdot NO_3$ (519,3) ber: C : 50,84 %; H : 4,85 %
gef: C : 50,71 %; H : 5,03 %

Verhalten des Oxims des Methylchlorids der Kakothelinbase gegen Salpetersäure.

(Methylnitrat des Dinitro-phenols.)

1 g des Oxims wurde mit 15 ccm n-Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Es fand zunächst Lösung mit gelbroter Farbe statt, wobei ein starker Geruch nach salpetriger Säure auftrat, und dann schon in der Hitze die Abscheidung derber Prismen von orangeroter Farbe. Nach dem Abkühlen in Eis wurde abgesaugt und mit Wasser und Aceton gedeckt. Lufttrocken betrug die Menge 0,95 g. Die Substanz gab keine Reaktion auf Chlor.

Die Kristalle hatten trocken zinnoberrote Farbe, das Pulver war orangefarben. Die lufttrockne Substanz verlor bei 100° und 15 mm über P_2O_5 0,74 % Wasser.

I. 0,1191 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2160 g CO_2 und 0,0492 g H_2O

II. 0,1257 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2272 g CO_2 und 0,0529 g H_2O

0,2486 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 26,9 ccm Stickstoff bei 15° und 764 mm über 33 % Kalilauge.
$C_{22}H_{15}O_8N_4 \cdot NO_3$ (535,25) ber: C : 49,32; H : 4,71; N : 13,09
gef: I C : 49,50; H : 4,62; N : 12,78
II C : 49,30; H : 4,71;

Die Kristalle lösten sich in 60 Teilen kochenden Wassers mit gelbroter Farbe und fielen beim Ansäuern und Kühlen in Eis zu 95 % wieder aus. Die Kristallform zeigte orangerote Prismen, die zum Teil an den Enden eingekerbt waren. In verdünnten Alkalien waren sie bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. In starken Alkalien lösten sie sich beim Erwärmen. Aus der gelbroten Lösung kristallisierten beim Erkalten feine gelbe Nadeln. Beim Ansäuern mit Salpetersäure färbte sich die Lösung gelb und beim Stehen in Eis schieden sich wieder die orangeroten Prismen aus. In kalter konz. Schwefelsäure löste sich das Nitrat ohne Gasentwicklung mit tief karminroter Farbe, die beim längeren Stehen schneller beim Erwärmen in gelbbraun übergeht. Der Körper wurde durch schweflige Säure nicht verändert. Die stark rote Lösung in konz. Salzsäure wurde durch Zinnpulver in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen, völlig entfärbt.

Methylchlorid des Dinitro-phenols.

Aus der Lösung des Methylnitrats des Dinitro-phenols in konz. Salzsäure konnte durch Verwässern, in besserer Ausbeute durch Fällen mit Alkohol, ein Chlorid gewonnen werden, das abgesehen vom Säurerest dieselbe Zusammensetzung hatte, wie das Nitrat.

0,75 g des Dinitro-phenol-nitrats wurden mit 1,5 ccm 12. n-Salzsäure im Wasserbade erwärmt. Ohne daß völlige Lösung eintrat, färbten sich die roten Kristalle gelb. Nach dem Vermischen mit 6 ccm Alkohol wurde abgesaugt. Die abgesaugten Kristalle wurden noch einmal mit 1 ccm 12. n-Salzsäure in gleicher Weise behandelt und mit 4 ccm Alkohol gefällt. Der rein gelbe, sehr feinkristallinische Niederschlag wurde abgesaugt und mit Alkohol und Aceton trocken gewaschen. Die Menge betrug 0,55 g.

Die Substanz färbte sich beim Stehen an der Luft unter ständigen, aber sehr kleinen Verlusten etwas dunkler.

Bei 100° und 16 mm über P_2O_5 verlor sie in 2 Stunden erst 9,16 %, dann noch mehrmals einige Zehntel Prozent. Bei 140° und 16 mm trat schließlich Konstanz ein. Der Gesamtverlust betrug 11,16 %. Eine Analyse zeigte jedoch, daß der Verlust nicht ganz aus Wasser besteht, sondern daß bei der Fällung mit Alkohol auch Salzsäure zurückgehalten

wird. Unter Anrechnung des Gesamtverlustes für Wasser wurde zwar der Kohlenstoffgehalt richtig, der Wasserstoff aber etwas zu niedrig gefunden, während der Chlorgehalt in der lufttrocknen Substanz zu hoch war. Die Substanz wurde deshalb aus Wasser umkristallisiert. Sie löste sich in 15 Teilen heißen Wassers mit gelbroter Farbe. Beim Abkühlen in Eis und Ansäuern mit Salzsäure fiel nur eine äußerst geringe Menge orangefarbener Kristalle aus, die sich auch beim längeren Stehen in Eis und Reiben nicht vermehrte. Nach dem Absaugen wurde das Filtrat aufgekocht, wobei schon in der Hitze eine große Menge orangeroter Kristalle ausfiel, die im Mikroskop die Form dünner Stäbchen und Nadeln zeigten. Die Ausbeute betrug so beim Umkristallisieren 75%. Das Pulver der orangefarbenen Kristalle war dunkelgelb. Sie verloren bei 100° und 15 mm über P_2O_5 3,26% H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{25}O_8N_4 \cdot Cl + H_2O$ (526,7) : 3,42% H_2O

0,1395 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2659 g CO_2 und 0,0609 g H_2O

0,1248 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,0358 g Ag Cl

$C_{22}H_{25}O_8N_4 \cdot Cl$ (508,7) ber: C:51,90%; H:4,95%; Cl:6,97%

gef: C:51,98; H:4,89; Cl:7,09%

Schweflige Säure wirkte auf die Verbindung nicht ein. Mit Zinnchlorür entstand in wässriger Lösung ein schwer lösliches gelbliches Doppelsalz. Mit konz. Salzsäure und Zinnpulver wird die Substanz in der Kälte langsam, beim Erwärmen schneller, unter Lösung entfärbt.

In konz. kalter Schwefelsäure löst sich die Verbindung unter Entwicklung von Salzsäure mit gelber Farbe. In verdünnten Alkalien sind die Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. In starken Alkalien sind sie ebenso wie das Nitrat mit gelbroter Farbe beim Erwärmen löslich, beim Abkühlen kristallisieren gelbe Nädelchen aus. Beim Ansäuern mit Salzsäure wurde die Farbe der Lösung hellgelb.

Reduction des Methylnitrats des Dinitro-phenols und des Oxims des Methylchlorids der Kakothelinbase mit Zinn und Salzsäure.

Aus der durch Zinn und Salzsäure entfärbten Lösung des Dinitro-phenol-nitrats oder -chlorids ließen sich nach dem Entzinnen der Lösung salzsaure Salze eines Diaminophenols isolieren, von denen das eine, durch Umkristallisieren aus Salzsäure und Alkohol gewonnen, in farblosen rechteckigen Blättchen oder Täfelchen von der

Zusammensetzung $C_{22}H_{29}O_4N_4 \cdot Cl \cdot 2\ HCl + 3\ H_2O$, ein zweites aus Wasser und Alkohol in langen farblosen Prismen von der Formel $C_{22}H_{29}O_4N_4 \cdot Cl \cdot HCl + 2\ H_2O$ kristallisierte. Zu den gleichen Verbindungen gelangte man durch Reduktion des Oxims des Methylchlorids der Kakothelinbase mit konz. Salzsäure und Zinn in der Kälte. Während man jedoch das Dinitro-phenol auch in der Hitze mit verdünnter Salzsäure und Zinn zu dem gleichen Endprodukt reduzieren konnte, verlief hier bei dem Oxim die Reaktion in andrer Weise. Die Lösung färbte sich nach anfänglicher Braunfärbung tiefviolett, wie bei der Reduktion des Methylnitrats der Kakothelinbase[1]) und wurde schließlich farblos. Nach dem Auftreten der violetten Farbe zu schließen, findet eine Abspaltung der Oximgruppe statt. Weder bei der Reduktion des Dinitro-phenols noch bei der des Oxims konnte ein reines Zinndoppelsalz des entstehenden Diamino-phenols isoliert werden. Beim Verdünnen der farblos gewordenen Lösung mit Wasser fiel eine amorphe zähe gelbliche Masse oder weiße Flocken aus. Die Flocken wurden einmal auf Ton an der Luft kristallinisch, zeigten aber bei der Analyse keine bestimmte Zusammensetzung. Auch durch Umkristallisieren konnte keine Reinigung erreicht werden. Mit Wasser findet anscheinend hydrolytische Zersetzung statt. Auch beim Umlösen aus Zinnchlorürlösung, verdünnter wässriger oder alkoholischer Salzsäure kristallisierte die Verbindung nicht, ebensowenig durch Lösen in konz. Salzsäure und Einengen im Exsiccator über Kali. Auch das reine Diamino-phenol gab mit Zinnchlorürlösung die gleiche amorphe Fällung. Bei der Reduktion wurde deshalb von der Isolierung dieser amorphen Zinnverbindung abgesehen und die farblos gewordene Lösung nach dem Verdünnen mit soviel Wasser, daß der entstehende Niederschlag sich wieder löste, mit Schwefelwasserstoff entzinnt.

Für die Reduktion übergießt man je ein Gramm des Dinitro-phenols oder des Oxims mit 4—5 ccm 12 n-Salzsäure und gibt 1 g Zinnpulver dazu. Das Dinitro-phenol löst sich in der Salzsäure schnell auf, während das Oxim erst mit fortschreitender Reduktion gelöst wird. Die Temperatur steigt auf 30—40° und wird auf dieser Höhe gehalten. Die Farbe der anfangs roten Lösung wird dunkelbraun, wobei sich oft ein schwärzlicher Niederschlag bildet, der sich jedoch beim kräftigen Umschütteln wieder löst, dann wieder rotgelb. Hier scheidet sich meist eine rote

[1]) H. Leuchs, B. 51, 1382. (1918).

zähe Masse ab, die nur durch Zugabe von Salzsäure oder Wasser gelöst werden konnte. Da eine zu stark saure Lösung für die nachherige Entzinnung ungünstig ist, wurde mit Wasser verdünnt und die Reduktion in der Siedehitze zu Ende geführt. Auch das Oxim läßt sich in diesem Stadium der Reduktion in der Siedehitze weiter reduzieren, ohne daß die violette Farbe auftritt. Die farblos gewordene Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff entzinnt, wobei Zinnsulfür ausgeschieden wurde, und nach dem Filtrieren im Vakuum zur Trockne verdampft. Die im Kolben zurückbleibende gelbliche Masse wurde in Wasser aufgenommen und nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet, da die Entzinnung nicht immer schon beim ersten Mal vollständig war. Die bräunlich- bis schwärzlichviolette wässrige Lösung wird dabei wieder völlig farblos. Nach abermaligem Eindampfen zur Trockne wurde die zurückbleibende gelbliche Masse in wenig 20 % Salzsäure gelöst und mit viel Alkohol gefällt. Nach längerem Stehen schieden sich aus der schwärzlichvioletten Lösung farblose glänzende rechteckige Blättchen oder Täfelchen ab, die nach dem Waschen mit Alkohol schwach rötlich-violett aussahen. Bei konzentrierten Lösungen ist die Farbe der Kristalle etwas dunkler. Ihr Pulver ist fast weiß, mit schwach rötlichem Ton. Die lufttrockne Substanz wurde bei 50– 55° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Sie verlor 9,29 % Wasser, ohne daß Salzsäure abgespalten wurde, dagegen trat schon bei Alkoholbadtemperatur Abspaltung von Salzsäure ein.

0,1270 g kristallwasserhaltige Substanz gaben: 0,2136 g CO_2 und 0,0750 g H_2O

0,1559 g kristallwasserhaltige Substanz gaben: 0,1160 g Ag Cl bei direkter Fällung in salpetersaurer Lösung.

Gef: 45,87 % C; 6,60 % H; 18,41 % Cl; 9,29 % H_2O

Ber: 45,86 % C; 6,48 % H; 18,48 % Cl; 9,39 % H_2O für $C_{22}H_{29}O_4N_4Cl \cdot 2\,HCl + 3\,H_2O$ (575,7)

0,0987 g getrocknete Substanz gaben 0,0810 g Ag Cl

Gef: 20,30 % Cl;

ber: 20,39 % Cl für $C_{22}H_{29}O_4N_4 \cdot Cl \cdot 2\,HCl$ (521,7)

Die Mutterlauge der Kristalle wurde wieder im Vakuum zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende Masse hatte eine grüne Farbe. Sie wurde in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Aus der dunkelvioletten Lösung schieden sich bei längerem Stehen schwarz-violette Wärzchen ab, die aus keilförmigen und prismatischen Kristallen bestanden. Im Mikroskop erschienen die Kristalle farblos mit violettem Anflug. Ihr Pulver war hell-rötlich-grau. Aus der Mutter-

lauge schieden sich beim langsamen Eindunsten lange farblose Prismen ab, die nach dem Waschen mit Alkohol rötlich grau aussahen. Zum Umkristallisieren wurden sie in 3 Teilen Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und mit 10 Teilen Alkohol versetzt. Die Lösung schied bald lange farblose Prismen ab, die zum Teil zu stern- oder bündelförmigen Gruppen vereinigt waren. Nur die Hälfte der angewandten Menge wurde zurückgewonnen. Die lufttrockne Substanz verlor bei 50—55° im Vakuum ihr Kristallwasser nur unvollständig, konnte aber bei 60—70° im Vakuum ohne Salzsäureverlust getrocknet werden. Bei höherer Temperatur wurde auch hier Salzsäure abgespalten.
0,0931 g Substanz verloren bei 60—70° und 20 mm 0,0065 g H_2O
0,0958 g kristallwasserhaltige Substanz gaben 0,0519 g Ag Cl
0,1222 g kristallwasserhaltige Substanz gaben 0,2255 g CO_2 und 0,0734 g H_2O
Gef: C : 50,33; H : 6,72; Cl : 13,40; H_2O : 6,98 %
Ber: C : 50,62; H : 6,58; Cl : 13,61; H_2O : 6,91 % für $C_{22}H_{29}O_4N_4 \cdot Cl \cdot HCl + 2\,H_2O$ (521,2).
0,0865 g getrocknete Substanz gaben 0,0520 g Ag Cl
Gef: 14,87 % Cl;
ber: 14,62 % Cl für $C_{22}H_{29}O_4N_4 \cdot Cl \cdot HCl$ (485,2).

Die Gesamtausbeute betrug wohl infolge der Leichtlöslichkeit der Verbindungen nur wenig mehr als die Hälfte der berechneten Menge. Beide Salze sind in Wasser und verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich, etwas schwerer in konz. Salzsäure, fast unlöslich in abs. Alkohol. Die wässrige Lösung ist violett bis schwärzlich-blau gefärbt, die salzsaure Lösung etwas heller. Im Exsiccator über Schwefelsäure eingeengt, erhält man eine selten gelbe, meist dunkelgrüne amorphe Masse, die bei Anreiben mit Alkohol graublau und kristallinisch wird. Die Salze des Diamino-phenols wirken stark reduzierend. Aus einer ammoniakalischen Silberlösung fällen sie metallisches Silber.

Versuch der Veresterung des Methylchorids der Kakothelinbase.

Bei der Behandlung des Methylchlorids der Kakothelinbase mit Aethylalkohol und Salzsäure konnte eine Esterbildung nicht festgestellt werden. Es fand weder Lösung statt, noch war sonst eine Veränderung festzustellen.

Im Methylalkohol löste sich das Methylchlorid beim Sättigen mit Salzsäure allmählich. Beim Einengen im Vakuumexsiccator erhielt man ein rotbraunes Öl, das sich

in Wasser leicht löste und beim Impfen mit dem Methylchlorid Kristalle fallen ließ.

Bei einer Zeisel'schen Methoxylbestimmung mit der getrockneten Substanz bildeten sich in der alkoholischen Silbernitratlösung nur Spuren der Jodsilber-Silbernitratverbindung.

0,1527 g getrocknete Substanz gaben 0,0024 g Ag J; gef: 0,21 % OCH_3.

Bei einem weiteren Versuch wurde das Methylchlorid mit salzsäuregesättigtem Methylalkohol im Einschlußrohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Hierbei ging alles in Lösung. Beim Öffnen des Rohres strömte eine große Menge Chlormethyl aus. Die rotbraune Lösung wurde mit Äther gefällt und der amorphe halbfeste Rückstand in Alkohol gelöst. Beim Abkühlen fiel ein gelbes Pulver aus, das in Wasser leicht löslich war. Es konnte nicht kristallinisch gewonnen werden. Die getrocknete Substanz enthielt 4,59% OCH_3 (nach Zeisel). Für den reinen Ester sind 6,30% OCH_3 berechnet. Eine weitere Analysierung wurde wegen der nicht kristallinischen Beschaffenheit des Produktes nicht vorgenommen. Da Methylalkohol und Salzsäure sich zu Methylchlorid und Wasser umgesetzt haben, findet vielleicht wieder eine teilweise Verseifung statt.

Veresterung des Oxims des Methylchlorids.

Die Veresterung des Oxims gelingt leicht mit Methylalkohol und gasförmiger Salzsäure.

1,5 g Oxim wurden in einem Kölbchen mit 50 ccm Methylalkohol übergossen. Beim Einleiten getrockneten Salzsäuregases fand allmählich Lösung mit roter Farbe statt. Die Lösung war in durchfallendem Lichte klar rotgelb, im reflektierten Lichte fluoreszierte sie rot. Da die mit Salzsäure gesättigte Lösung nichts auskristallisieren ließ, wurde sie in einem Erlenmeyerkolben mit Äther überschichtet. An der Berührungsstelle bildete sich zunächst ein voluminöser, amorpher, gelber Niederschlag. Dieser verschwand aber wieder und es schieden sich zu Wärzchen vereinigte Nadeln ab, die allmählich in fest zusammenhängender Schicht den Boden bedeckten. Nach dem Absaugen wurde mit Methylalkohol gewaschen, bis der Salzsäuregeruch verschwunden war. Die Kristalle hatten einen grünlichen oder bräunlichen Anflug, das Pulver war gelb. Die Menge betrug 1,35 g. Die Kristalle waren in Wasser leicht löslich, in abs. Methyl- und Aethylalkohol fast unlöslich. Sie lösten sich hingegen in 35—40 Teilen heißen 90% Methylalkohols, kristallisierten

aber nur in geringen Mengen wieder aus. Zum Umkristallisieren wurde die heißgesättigte methylalkoholische Lösung nach dem Abkühlen wieder mit Äther überschichtet und die ausgeschiedenen Kristalle nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Die Ausbeute betrug so 86% der angewandten Menge. Die lufttrockne Substanz verlor bei 100° und 15 mm über P_2O_5: 9,33% Wasser.

$C_{23}H_{27}O_7N_4 \cdot Cl + 3\ H_2O$ (560,7) ber: 9,64% H_2O

0,0909 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,1830 g CO_2 und 0,0459 g H_2O.

Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel der bei 100° und 16 mm über P_2O_5 getrockneten Substanz ergab für 0,2340 g Substanz 0,1030 g Ag J.

$C_{23}H_{27}O_7N_4 \cdot Cl$ (506,7) ber: C : 54,47; H : 5,37; OCH_3 : 6,12

gef: C : 54,31; H : 5,59; OCH_3 : 5,82% (getr. Substanz)

Die Veresterung des Oxims mit Aethylalkohol und Salzsäure geht bedeutend schwerer vor sich, als die mit Methylalkohol. Der Ester kristallisiert auch nicht so gut wie der Methylester.

1 g des Oxims wurde zuerst mit 20 ccm Alkohol übergossen. Beim Sättigen mit Salzsäuregas, ohne Kühlung, war eine Veränderung nicht festzustellen. Nach Zufügen von 10 ccm Alkohol wurde abermals mit Salzsäure gesättigt und nach dem Erwärmen im Wasserbade über Nacht stehen gelassen. Die Lösung hatte sich rot gefärbt, doch hatte ungefähr die Hälfte der Substanz sich unverändert abgesetzt. Beim halbstündigen Kochen am Rückflußkühler ging fast alles in Lösung. Die filtrierte gelbrote Lösung, die ebenfalls im reflektierten Licht rot fluoreszierte, wurde mit Aether überschichtet. Es entstand eine grünliche amorphe Fällung, die sich nach längerem Stehen am Boden absetzte, aber nicht kristallinisch wurde. Der Niederschlag wurde nach dem Absaugen mit Alkohol gewaschen. Zum Umkristallisieren wurde in 10 ccm abs. Alkohol heiß gelöst und filtriert. Aus der gelbbraunen Lösung schied sich beim Abkühlen ein zuerst amorpher, gelber Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit kristallinisch absetzte. Die Kristallform konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Die lufttrockne Substanz verlor bei 100° und 15 mm über P_2O_5 : 11,28% Wasser.

Ber: für $C_{24}H_{29}O_7N_4 \cdot Cl + 4\ H_2O$: 12,15% H_2O

0,1020 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2064 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.

$C_{24}H_{29}O_7N_4 \cdot Cl$ (520,7) ber: C : 55,30%; H : 5,61%

gef: C : 55,20%; H : 5,75%

Der Ester ist sehr leicht löslich in Wasser. Im kalten Aethylalkohol ist er schwer löslich, leichter in heißem. Die bei der Fällung mit Aether zuerst entstehende amorphe Form hält viel Salzsäure zurück und zieht infolgedessen an der Luft Wasser an.

Veresterung des Semicarbazons des Methylnitrats der Kakothelinbase mit Methylalkohol und Salzsäure.

0,62 g = 1/1000 Mol. des wasserhaltigen Semicarbazons wurden in 15 ccm Methylalkohol suspendiert und getrocknetes Salzsäuregas ohne Kühlung eingeleitet. Nach etwa 15 Min. war vollständige Lösung eingetreten. Die tiefgelbe Lösung wurde auf dem Wasserbade erwärmt und dann noch eine halbe Stunde stehen gelassen. Man überschichtete darauf mit 20 ccm abs. Aether, wobei an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten ein hellgelber amorpher Niederschlag entstand, der sich allmählich absetzte, aber nicht kristallinisch wurde. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt und sofort mehrmals mit Aether gedeckt, so daß der Niederschlag nicht mit Luft in Berührung kam. Die noch feuchte Masse löste man in 10 ccm Methylalkohol. Beim Einengen auf etwa das halbe Volumen setzten sich schon in der Wärme am Boden Kristalle ab. Man ließ langsam abkühlen — bei starker Kühlung entstand wieder das amorphe Produkt —, saugte nach einer Stunde ab und wusch mit Aceton. Man erhielt 0,4 g hellgelbe, kurze, dicke Prismen, die zum Teil an den Enden zugespitzt waren. Die Kristalle waren chlorhaltig. Bei 100° und 15 mm über P_2O_5 verloren sie $2^1/_2$ Mol. Kristallwasser.

0,1785 g lufttrockne Substanz gaben 0,0136 g H_2O bei 100° und 15 mm über P_2O_5.

$C_{23}H_{26}O_6N_6$ (OCH_3) · Cl + $2^1/_2$ H_2O (593,8) ber: H_2O : 7,58 %
gef: 7,62 %

0,1054 g trockne Substanz (d. U.) gaben 0,2014 g CO_2 u. 0,0525 g H_2O

0,1645 g getrockn., Subst. gaben 0,0686 g Ag J (nach Zeisel)

0,0895 g trockne Substanz (d. U.) gaben 0,0239 g Ag Cl

$C_{23}H_{26}O_6N_6$ (OCH_3) · Cl (548,8)
ber: C: 52,48; OCH_3: 5,65; Cl: 6,46%; H: 5,33%
gef: C: 52,21; OCH_3: 5,50; Cl: 6,61; H: 5,38%

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heißem Methylalkohol, unlöslich in Äther und Aceton.

Methylbetain der Kakothelinbase.

Das Betain wurde durch Zersetzung des Methylsulfats der Kakothelinbase mit der berechneten Menge Barytlösung gewonnen. Das Bariumsulfat blieb zuweilen kolloidal gelöst, konnte aber dann durch Behandlung mit etwas Tierkohle entfernt werden. Ein Überschuß von Baryt muß vermieden werden, da dieser gelöst wird und die Substanz dann nicht aschefrei erhalten werden kann.

1,12 g = 2/1000 Mol. kristallwasserhaltiges Methylsulfat wurden mit 80 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und mit nicht ganz der berechneten Menge Barytlösung gefällt. Das Bariumsulfat fiel kristallinisch aus. Der Rest der Schwefelsäure wurde nach dem Absitzen titriert. Die filtrierte rotgelbe Lösung wurde im Vakuum auf 10—15 ccm eingeengt und im Erlenmeyerkölbchen erhitzt. Die heiße Lösung versetzte man mit Aceton, bis eine bleibende Trübung entstand. Beim langsamen Abkühlen fielen kleine orangefarbene, verfilzte Nädelchen aus. Durch Kühlen in Eis wurde die Fällung vervollständigt. Nach dem Absaugen wurde mit Aceton gewaschen. Die Ausbeute an lufttrockner Substanz betrug 0,5 g = 55 % der Theorie. Die Kristalle waren frei von Schwefel. Beim Erhitzen im Porzellantiegel verpufften sie stark. Sie lösten sich in 120 Teilen kochenden Wassers, kristallisierten aber beim Abkühlen nicht wieder aus. Sie wurden, wie oben, durch Fällen der wieder eingeengten Lösung zur Abscheidung gebracht. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral. Die lufttrockne Substanz verlor bei 100° und 15 mm über P_2O_5: 2,12% Wasser.

0,1364 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2974 g CO_2 und 0,0647 g H_2O

$C_{22}H_{23}O_7N_3$ (441,2) ber: C : 59,83; H : 5,25;
gef: C : 59,47; H : 5,57;

Betain aus dem Oxim des Methylchlorids der Kakothelinbase.

Das Betain wurde durch Zersetzung des Oxims des Methylchlorids der Kakothelinbase mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyd dargestellt. Bei einem Ueberschuß von Silberoxyd wurde dieses gelöst und konnte dann nicht wieder entfernt werden.

1,59 g = 3/1000 Mol. des kristallwasserhaltigen Oxims wurden in 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und die berechnete Menge frisch gefällten Silberoxyds zugegeben.

Das Chlorsilber schied sich so filtrierbar aus. Beim Erkalten kristallisierten aus der filtrierten grünlichgelben Lösung feine gelbe Nädelchen. Sie wurden abgesaugt und mit Aceton trocken gewaschen. Die Menge betrug lufttrocken 0,6 g. Die salpetersaure Lösung gab mit Silbernitrat nur eine schwache Opaleszenz.

Die Mutterlauge wurde im Vakuum auf 30 ccm und dann auf 10 ccm eingeengt, wobei noch 0,25 g und 0,1 g in gelben Nädelchen oder schmalen dünnen Prismen auskristallisierten. Diese Kristalle waren völlig frei von Chlor. Die Substanz löste sich in 40 – 45 Teilen kochenden Wassers. Aus der filtrierten Lösung fielen schon in der Wärme hellgelbe, glänzende, zerbrechliche Nadeln aus. Es wurden so 70 % wiedergewonnen. Die Kristalle verpufften stark beim Erhitzen im Porzellantiegel und verbrannten ohne Asche.
0,1164 g kristallwasserhaltige Substanz verloren bei 110° und 20 mm über P_2O_5 = 0,0158 g Wasser.
0,1340 g kristallwasserhaltige Substanz gaben 0,2450 g CO_2 und 0,0736 g H_2O
$C_{22}H_{24}O_7N_4 + 4\ H_2O$ (528,3):
ber: C : 49,97; H : 6,11; 4 H_2O : 13,64 %
gef: C : 49,87; H : 6,14; H_2O : 13,58 %
Aus der wässrigen Lösung des Betains wurde durch Ansäuern mit Salzsäure das Oxim des Methylchlorids zurückgewonnen.

0,2 g Betain wurden mit 4 ccm Wasser erwärmt. Bei Zugabe von 1 ccm 12.n-Salzsäure fand unter vorübergehender Lösung Abscheidung hellgelber glänzender Nadeln statt. Sie wurden abgesaugt und mit Aceton gedeckt. Die Menge betrug lufttrocken 0,2 g.
0,1068 g verloren bei 110° und 16 mm über P_2O_5 = 0,0083 g Wasser.
$C_{22}H_{25}O_7N_4 \cdot Cl + 2\ H_2O$ (528,7) ber: 2 H_2O : 8,4 %
gef: H_2O : 7,95 %
0,0984 g getrocknete Substanz gaben 0,0294 g Ag Cl
$C_{22}H_{25}O_7N_4 \cdot Cl$ (492,7) ber: Cl : 7,20 %; gef: Cl : 7,39 %.

Betain aus dem Semicarbazon des Methylchlorids der Kakothelinbase.

1,12 g = 2/1000 Mol. des wasserhaltigen Semicarbazons des Methylchlorids wurden in 20 ccm Wasser gelöst und frisch gefälltes Silberoxyd in geringem Ueberschuß zugegeben. Das Silberoxyd färbte sich tiefrot, ehe es sich mit dem Chlor umsetzte. Sobald alles Chlor als Chlorsilber gefällt war, färbte sich die hellgelbe Lösung tiefrot. Man saugte dann

ab und titrierte mit einigen Tropfen n.-Salzsäure auf hellgelb zurück, wobei wieder etwas Chlorsilber ausfiel. Der Farbenumschlag war sehr scharf. Die hellgelbe Lösung wurde mit wenig Tierkohle erwärmt und filtriert. Das Filtrat wurde in der Wärme mit Alkohol versetzt, bis dieser eine bleibende Trübung hervorrief. Beim langsamen Abkühlen kristallisierten gelbe Nadeln und kurze Prismen aus. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur stellte man eine Stunde in Eis und saugte dann ab. Beim Waschen mit abs. Alkohol färbten sich die gelben Kristalle rot, vermutlich infolge von Wasserverlust, da auch beim Trocknen der Substanz Dunkelfärbung eintrat. Die Ausbeute betrug 0,75 g.

Die lufttrockne Substanz verlor beim Trocknen bei 100° und 15 mm über P_2O_5 16,24 % Wasser; an der Luft wurden 10,32 % wieder aufgenommen.

0,1045 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 0,2118 g CO_2 und 0,0503 g H_2O.

0,1127 g trockne Substanz (durch Umr.) gaben 15,8 ccm Stickstoff bei 14° und 758 mm.

$C_{23}H_{26}O_7N_6$ (498,3) ber: C : 55,39; H : 5,26; N : 16,87
gef: C : 55,21; H : 5,39; N : 16,43

Die wässrige Lösung des Betains hatte rein gelbe Farbe, sie reagierte gegen Lackmus neutral. Sie löste frisch gefälltes Silberoxyd mit tiefroter Farbe auf, ein kristallinisches Salz konnte jedoch nicht gewonnen werden. Beim Einengen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade fand Zersetzung statt. Alkohol fällt aus der tiefroten Lösung ein amorphes rotes Pulver, das nicht kristallinisch wurde, aber anscheinend zu Umsetzungen fähig ist. Denn als man zu der alkoholischen Fällung Jodaethyl gab, trat allmählich unter Fällung von Jodsilber die hellgelbe Farbe wieder auf.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Hermann Leuchs ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer für seine vielseitige Unterstützung und sein reges Interesse, das er mir stets entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Walter Wilhelm Richard Hintze, wurde am 14. Januar 1893 als Sohn des Oberpostsekretärs Otto Hintze und seiner Ehefrau Louise, geb. Krüger, zu Langensalza in Thüringen geboren. Ich bin evang. Konfession. Von meinem neunten bis zum vollendeten achtzehnten Lebensjahre besuchte ich das Kgl. Bismarck-Gymnasium zu Pyritz in Pommern, das ich Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Ich widmete mich dem Studium der Chemie an den Universitäten Jena und Berlin und besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Herrn Professoren und Dozenten:

In Jena: Prof. Haussner, Wien, Knorr, Wolff †, Wilckens, Privat Doz. Hase.

In Berlin: Prof. E. Fischer †, O. Diels, W. Traube, H. Leuchs, Wehnelt, Blasius, Wichelhaus, Grossmann, Stumpf, Dessoir, Eug. Meyer.

Die chemische Verbandsprüfung bestand ich im Wintersemester 1914/1915, die Promotionsprüfung am 26. Juni 1919 an der hiesigen Universität.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank.